

Kohlenstoff-Silicium- Kompositwerkstoffe als Anodenmaterialien für Lithiumionenbatterien

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften
der Universität Bayreuth
zur Erlangung der Würde eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Ing. Karina Mees

aus

Würzburg

Erstgutachterin: Prof. Dr. Monika Willert-Porada

Zweitgutachterin: Prof. Dr. Angelika Heinzl

Tag der mündlichen Prüfung: 03. August 2016

Lehrstuhl für Werkstoffverarbeitung

Universität Bayreuth

2016

Persönliche Dankesworte

Mein besonderer Dank gilt an dieser Stelle Frau Prof. Dr. Willert-Porada für die Möglichkeit, diese Arbeit an ihrem Lehrstuhl zu erstellen, sowie ihre Unterstützung, dass dieses Vorhaben gelingen konnte. Aus ihrem fachlichen Rat konnte ich wichtige Impulse und Inspiration für die Gestaltung dieser Arbeit ziehen. Gleichzeitig gewährte sie mir große Freiheit, das Thema nach meinen wissenschaftlichen Interessen zu entwickeln.

Bei Frau Prof. Dr. Heinzel bedanke ich mich für das Interesse an meiner Arbeit und die Bereitschaft, das Zweitgutachten zu erstellen. Ebenso gilt mein Dank den weiteren Mitgliedern des Prüfungsausschusses, Herrn Prof. Dr.-Ing. Moos und Herrn Prof. Dr. Scheibel.

Bei allen aktuellen und ehemaligen Kolleginnen und Kollegen am Lehrstuhl für Werkstoffverarbeitung bedanke ich mich für die angenehme Zusammenarbeit und die Unterstützung bei den kleinen und großen Herausforderungen des Arbeitsalltags. Željko Pajkić, Hannes Wolf, Madhav Singh und Sofiane Bouazza danke ich für ihre fachliche Unterstützung rund um die Themen Beschichtung und Batteriematerialien. Meinem langjährigen Bürokollegen Peter Pontiller und meiner langjährigen Büro- und Laborkollegin Manuela Schmid gilt mein Dank für viele wertvolle Diskussionen zu materialwissenschaftlichen und elektrochemischen Fragestellungen, die mich besonders während der schriftlichen Ausarbeitung meiner Dissertation vorangebracht haben. Andreas Rosin, Achim Schmidt-Rodenkirchen, Ho-Seon Park und Benedikt Scharfe danke ich dafür, dass sie bereitwillig als Diskussionspartner für verfahrenstechnische und sonstige Themen zur Verfügung standen. Thorsten Gerdes hatte immer ein offenes Ohr und gute Ratschläge für alle Situationen des Arbeitslebens parat - auch dafür vielen Dank. Einfach unentbehrlich war Daniel Leykam, weil er es immer wieder geschafft hat, kurzfristige Lösungen für dringende Probleme mit IT und allen möglichen und unmöglichen anderen Dingen zu liefern.

Für technische und administrative Unterstützung danke ich vor allem Peter Kostolansky, Ingrid Otto, Kerstin Söllner, Philipp Ponfick, Stefan Hofmann, Martha Gietl, Sebastian Kammerer, Johannes Thiessen vom Lehrstuhl für chemische Verfahrenstechnik und Martina Heider vom Bayreuther Institut für Makromolekülforschung. Franz Fischer vom Lehrstuhl für Kristallographie danke ich für sein Engagement bei der Beseitigung technischer Probleme mit dem Röntgendiffraktometer, für das ich während meiner Promotionszeit verantwortlich war. Bei Elena Aleksandrova bedanke ich mich besonders für die hilfreichen Tipps zur Elektrodenherstellung im Rahmen unserer Projektzusammenarbeit.

Desweiteren danke ich Tim Aupperle, Heike Oehler, Michael Stich, Simon Jehnes, Michael Clauß und Christian Günzel, die studentische Arbeiten unter meiner Betreuung durchgeführt und somit zum Erkenntnisgewinn für meine eigene Arbeit beigetragen haben. Auch bei Benjamin Wahlmann, Dominik Hanft und Matthias Stöter, die lange Zeit für mich als HiWi tätig waren, bedanke ich mich für ihre großartige Unterstützung.

Der Stabsabteilung Chancengleichheit der Universität Bayreuth und der University of Bayreuth Graduate School danke ich für finanzielle Unterstützung zur Beschäftigung von wissenschaftlichen Hilfskräften und zur Teilnahme an Konferenzen.

Mein besonderer Dank gilt außerdem den Korrekturlesern und -leserinnen Dirk Hofmann-Mees, Regina Fein, Michael Stich und Charlotte Adelsberger sowie Stefanie Kunze für die Farbkorrektur der REM-Aufnahmen. Prof. Dr.-Ing. Jürgen Molter, der meine Diplomarbeit bei der Bosch

Rexroth AG betreut hat, danke ich dafür, dass er mich zur Promotion ermutigt hat und damit Wegweiser für eine wichtige Entscheidung meines Lebens war.

Bei meiner Familie, insbesondere bei meinen Eltern, bedanke ich mich sehr herzlich für ihre jahrelange Unterstützung. Ich bin dankbar, dass sie mir meine Ausbildung ermöglicht haben, all meine Entscheidungen mitgetragen haben und mich bei meinen Vorhaben nach Kräften unterstützt haben. Besonders meinem Vater verdanke ich, dass er mein Interesse an Technik geweckt und meine kindliche Neugierde daran über das Jugendalter hinaus gefördert hat.

Zu unendlichem Dank verpflichtet bin ich meinem Mann Dirk für die vielen Entbehrungen, die er all die Jahre in Kauf genommen hat, und seinen seelischen Beistand, der mir geholfen hat, auch die schwierigen Phasen dieser Promotion zu überstehen. Seine Liebe hat mir die Kraft gegeben, diese Arbeit abzuschließen. Lieber Dirk, jetzt freue ich mich auf das gemeinsame Leben mit Dir nach der Promotion!

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Hintergrund und Motivation	1
1.2. Zielsetzung und Methodologie der Arbeit	2
2. Theoretische Grundlagen und Stand der Technik	5
2.1. Grundlagen von Lithiumbatterien	5
2.1.1. Funktionsprinzip	5
2.1.2. Thermodynamische und kinetische Aspekte	6
2.1.3. Charakteristische Größen	8
2.1.4. Zellchemie	9
2.2. Elektrochemische Charakterisierungsmethoden	13
2.2.1. Cyclovoltammetrie	13
2.2.2. Galvanostatische und potentiostatische Methoden	14
2.2.3. Impedanzspektroskopie	17
2.3. Kohlenstoff und Silicium als Anodenmaterialien für Lithiumionenbatterien	19
2.3.1. Stoffliche Funktionseigenschaften	19
2.3.2. Elektrochemische Prozesse	20
2.3.3. Kohlenstoff-Silicium-Kompositstrukturen	28
2.4. Herstellung von C/Si-Kompositen mittels chemischer Gasphasenabscheidung	29
2.4.1. CVD-Synthese von Silicium	29
2.4.2. Katalytische CVD von Kohlenstoff- und Siliciumnanostrukturen	30
3. Experimentelle Durchführung	33
3.1. Ausgangs- und Substratmaterialien	33
3.1.1. Partikuläre Substrat- und Aktivmaterialien	34
3.1.2. Selbsttragende Substrate und Modifikation ihrer hierarchischen Struktur	36
3.1.3. Weitere eingesetzte Materialien	40
3.2. Herstellung von C/Si-Kompositen	42
3.2.1. Partikuläre C/Si-Komposite	42
3.2.2. Selbsttragende C/Si-Komposite	43
3.3. Oberflächenfunktionalisierung von Aktivmaterialien und Elektroden	44
3.3.1. Kohlenstoffbeschichtung selbsttragender C/Si-Komposite	44
3.3.2. Lithiumhaltige Beschichtungen partikulärer Aktivmaterialien	45
3.4. Elektrochemische Untersuchungen	46
3.4.1. Elektrodenpräparation	46
3.4.2. Zellpräparation	48
3.4.3. Elektrochemische Untersuchungsmethoden	49
3.5. Methoden der Materialcharakterisierung	52
3.5.1. Bestimmung der spezifischen Oberfläche (BET)	52
3.5.2. Bestimmung der elektrischen Durchtrittsleitfähigkeit	54
3.5.3. Untersuchung der mechanischen Stabilität selbsttragender Substrate und Komposite	55
3.5.4. Weitere Charakterisierungsmethoden	55

4. Ergebnisse	57
4.1. Hierarchisch modifizierte Kohlenstoffsubstrate	57
4.1.1. Morphologie und Zusammensetzung	57
4.1.2. Oberflächeneigenschaften	63
4.1.3. Elektrische Leitfähigkeit	65
4.1.4. Mechanische Stabilität	67
4.2. C/Si-Komposite	68
4.2.1. Morphologie und Zusammensetzung	69
4.2.2. Spezifische Oberfläche	78
4.2.3. Elektrische Leitfähigkeit	80
4.3. Oberflächenfunktionalisierte Komposite	83
4.3.1. Funktionalisierte Siliciumpulver	83
4.3.2. Funktionalisierte C/Si-Komposite	87
4.4. Elektrochemische Eigenschaften	89
4.4.1. Einfluss der Komplexität der hierarchischen Struktur	89
4.4.2. Einfluss der Konnektivität der Einzelkomponenten	102
4.4.3. Einfluss der Oberflächenfunktionalisierung	110
5. Diskussion	115
5.1. Haupteinflüsse der CVD-Beschichtung auf die Si-Morphologie	115
5.2. Modellüberlegungen zur elektrischen Leitfähigkeit von C/Si-Kompositen	117
5.3. Bewertung der elektrochemischen Funktionalität der C/Si-Komposite und Schlussfolgerungen für eine optimierte Struktur	119
6. Zusammenfassung	123
7. Summary	129
A. Ergänzende Daten und Berechnungen	133
A.1. Geräteliste	133
A.2. Hierarchische Modifikation von Kohlenstoffsubstraten	135
A.2.1. Vakuuminfiltration von MW-CNT	135
A.2.2. Katalytische Abscheidung von Kohlenstoffnanofasern	135
A.3. Herstellung und Analyse von C/Si-Kompositen	137
A.3.1. Probenpositionierung im Mikrowellenreaktor	137
A.3.2. REM-Aufnahmen	138
A.3.3. Bestimmung der Primärkristallitgröße	144
A.3.4. Bestimmung der Texturkoeffizienten	145
A.4. Oberflächenfunktionalisierung	146
A.4.1. REM-Aufnahmen und Diagramme	146
A.4.2. Berechnungen	148
A.5. Elektrochemische Untersuchungen	149
B. Nomenklatur der Materialvarianten, Symbole und Abkürzungen	155
C. Persönliche Angaben	159
Literaturverzeichnis	161

1. Einleitung

1.1. Hintergrund und Motivation

Die zunehmende Elektrifizierung nahezu aller Bereiche der Industrie und die Einführung neuer Technologien stellen immer anspruchsvollere Forderungen an die Möglichkeiten der Speicherung elektrischer Energie. Dies betrifft sowohl mobile Anwendungen wie portable Geräte oder Elektrofahrzeuge als auch stationäre Systeme, die beispielsweise zur Zwischenspeicherung volatiler erneuerbarer Energien zum Einsatz kommen. Der elektrochemischen Speicherung in wiederaufladbaren Batterien, sogenannten Sekundärbatterien bzw. Akkumulatoren, kommt dabei eine besondere Bedeutung zu. Insbesondere die Lithiumionentechnologie hat sich in den letzten Jahren in vielen Bereichen durchgesetzt, da sie im Vergleich zu anderen Batterietechnologien Vorteile hinsichtlich der Energie- und Leistungsdichte, ebenso wie der Lebensdauer und der Lade-/Entladedynamik bietet.

Stand der Technik von Lithiumionenbatterien ist der Einsatz von Kohlenstoff, insbesondere Graphit, als Anodenmaterial und von Übergangsmetalloxiden als Kathodenmaterial [1] [2]. Die elektrochemisch aktiven Komponenten spielen bei der Entwicklung noch leistungsfähigerer Batteriesysteme eine besondere Rolle. Die Energiedichte von Lithiumionenbatterien kann weiter gesteigert werden, sofern Elektrodenmaterialien verfügbar sind, die eine höhere Speicherkapazität für Lithiumionen sowie eine höhere Zellspannung ermöglichen. Unter den potentiellen Anodenmaterialien wird insbesondere Werkstoffen, deren Speicherfunktionalität auf der Legierungsbildung mit Lithium beruht, hohes Potential zugeschrieben. Silicium sticht dabei durch seine hohe theoretische gravimetrische und volumetrische Energiedichte (3579 mAh/g bzw. 2190 mAh/cm^3 [2]) verbunden mit seinem vergleichsweise geringen Standardredoxpotential besonders hervor und wird bereits seit Ende der 1970er Jahre hinsichtlich seiner elektrochemischen Eigenschaften erforscht [3].

Durch die Zugänglichkeit neuer *ex situ*- und *in situ*-Untersuchungsmethoden ist in den letzten 10 Jahren eine Vielzahl an Erkenntnissen entstanden, die die Lithiierungs- und Delithiierungsmechanismen von Silicium sowie die damit verbundenen Degradationsprozesse auf molekularer Ebene betreffen. Auf der anderen Seite wurden reihenweise Materialkombinationen und -strukturen erforscht, die teilweise zu einer beachtlichen Steigerung der nutzbaren Kapazität und Zyklenlebensdauer führen.

In jüngster Vergangenheit werden auch zunehmend siliciumhaltige Anoden von Batterieherstellern für eine Kommerzialisierung in Betracht gezogen [4]. Wie aus bisher verfügbaren Veröffentlichungen hervorgeht, kommen dabei pulverförmige Aktivmaterialien zum Einsatz, die mittels konventioneller Verfahren zu binderbasierten Filmelektroden verarbeitet werden [4]. Gleichzeitig ist von Seiten der Industrie ein steigendes Interesse an Festkörperbatterien zu beobachten [5] [6], da diese erhebliche Designvorteile bieten, die sich direkt auf die erreichbare Energiedichte auswirken. So kann bei Festkörperbatterien beispielsweise auf Inaktivmaterialien wie Binder verzichtet werden, und durch den Einsatz festkörperartiger Elektrolyte können unerwünschte Nebenreaktionen wie eine Zersetzung von Elektrolytbestandteilen reduziert werden. Im Umkehrschluss müssen zur Umsetzung dieser Technologie Strategien entwickelt werden, die eine ausreichende mechanische und chemische Stabilität der Elektroden sowie eine ausreichende Zugänglichkeit des Aktivmaterials für Elektronen und Lithiumionen garantieren. Um derartige Strategien zu entwickeln,

1. Einleitung

ist es notwendig, die Zusammenhänge zwischen der Elektrodenstruktur und den resultierenden physikochemischen und elektrochemischen Eigenschaften zu verstehen.

1.2. Zielsetzung und Methodologie der Arbeit

Der Einfluss der dreidimensionalen Substruktur auf die Funktionalität von Lithiumionenbatterieanoden ist bisher kaum systematisch untersucht worden. Ziel dieser Arbeit ist es daher, vergleichende Untersuchungen zum Einfluss der dreidimensionalen Struktur und der Zusammensetzung von C/Si-Kompositelektroden auf deren Funktionalität als Lithiumionenbatterieanoden durchzuführen, um daraus Rückschlüsse für die verbesserte Nutzbarkeit von Silicium als Anodenmaterial abzuleiten. Neben Kompositstruktur und -zusammensetzung beeinflusst auch die Konnektivität der Kompositbestandteile untereinander wesentlich deren Zusammenwirken als Aktivmaterial (AM), Elektronenleiter und Ionenleiter und ist daher zentrales Thema dieser Arbeit.

Die Methodologie, die zur systematischen Untersuchung dieser Zusammenhänge zum Einsatz kommt, umfasst folgende Schritte:

1. Entwicklung theoretischer Werkstoffkonzepte im Hinblick auf die gewünschte Funktionalität
2. Experimentelle Umsetzung durch Synthese von Materialien, die dem konzeptionellen Ansatz möglichst nahe kommen
3. Experimentelle Überprüfung der tatsächlich erzielten Strukturen und Funktionalität mittels materialwissenschaftlicher und elektrochemischer Untersuchungsmethoden

Einen Überblick über das übergeordnete Werkstoff- und Verfahrenskonzept, das dieser Arbeit zugrunde liegt, gibt Abbildung 1.1 auf der nächsten Seite. Es umfasst verschiedene Varianten von C/Si-Kompositen, die sich in ihrer Werkstoffstruktur und ihrem Aktivmaterial/Substrat-Verhältnis unterscheiden. Als Kohlenstoffsubstrate werden sowohl partikuläre Materialien als auch selbsttragende Strukturen eingesetzt, aus denen mittels chemischer Gasphasenabscheidung von Silicium C/Si-Komposite hergestellt werden. Die resultierenden selbsttragenden C/Si-Komposite können ohne Zusatz weiterer Komponenten direkt als selbsttragende Elektrode eingesetzt werden, da die elektronisch leitfähige Komponente gleichzeitig als mechanisch tragende Struktur, Substrat für das Aktivmaterial und als Stromkollektor fungiert. Als Basisstruktur von selbsttragenden Kohlenstoffsubstraten dient ein poröses, hierarchisch strukturiertes Grundmaterial.

Unter hierarchischer Struktur im materialwissenschaftlichen Sinne versteht man Materialien, deren Strukturelemente selbst wiederum bestimmbar Strukturmerkmale aufweisen [7] [8]. Die hierarchische Ordnung wird hierbei definiert als die Anzahl der Skalenebenen mit erkennbarer Struktur außerhalb der atomaren Ebene [9].

Bei den in dieser Arbeit entwickelten selbsttragenden, hierarchisch strukturierten C/Si-Kompositen bildet das Kohlenstoffsubstrat zusammen mit dem elektrolytgefüllten Porenraum ein elektronisch/ionisch leitfähiges interpenetrierendes Netzwerk (IPN) (s. Abbildung 1.2 b). Partikuläre Aktivmaterialien hingegen benötigen zur mechanischen Stabilisierung und elektrischen Kontaktierung Zusatzstoffe. Beim konventionellen Elektrodendesign werden daher Polymerbinder als Matrix eingesetzt, in der Aktivmaterial und Leitadditiv dispergiert sind. Der Binder dient zudem als Reservoir für den Elektrolyten und stellt somit die ionische Kontaktierung des Aktivmaterials her. Elektrisch leitfähige Zusätze sind für die elektronische Kontaktierung des Aktivmaterials mit einem Stromkollektor verantwortlich (s. Abbildung 1.2 a). Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten elektrochemischen Untersuchungen kommen beide Elektrodenkonzepte

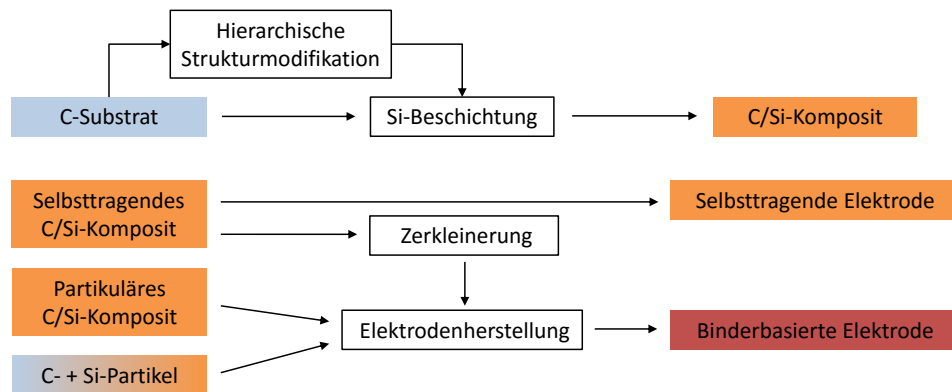
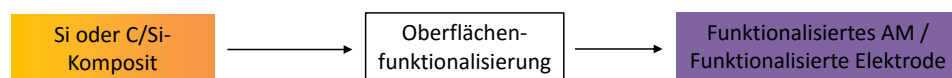
Variation der Werkstoffstruktur und des Aktivmaterial/Substrat-Verhältnisses**Variation der Oberflächenzusammensetzung**

Abbildung 1.1.: Werkstoff- und Verfahrenskonzept

zum Einsatz. Partikuläre Aktivmaterialien werden zu konventionellen binderbasierten Filmelektroden verarbeitet, während hierarchisch strukturierte selbsttragende Strukturen als binderfreie Elektroden eingesetzt werden.

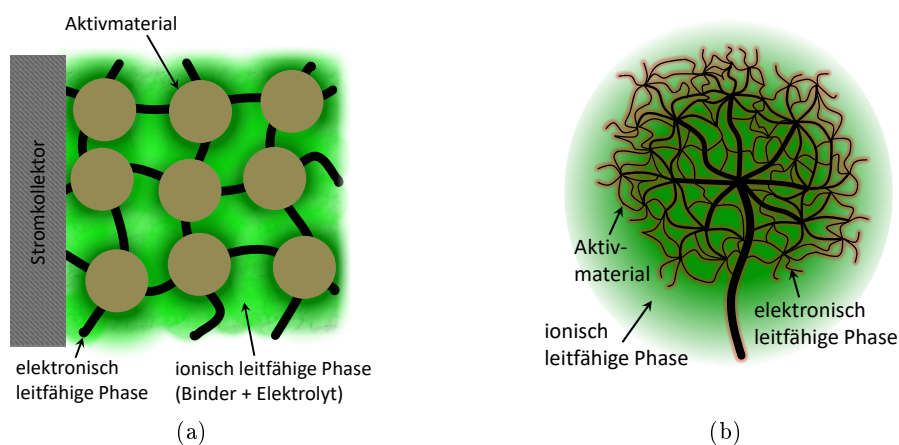


Abbildung 1.2.: Vergleich von Elektrodenkonzepten: Konventionelles binderbasiertes Konzept (a), binderfreies Konzept auf Basis selbsttragender Elektrode mit hierarchischer Struktur (b)

Um den Einfluss der C/Si-Kompositstruktur auf die Elektrodenfunktionalität zu untersuchen, werden partikuläre und selbsttragende C/Si-Komposite miteinander verglichen. Zudem wird der Einfluss der Komplexität hierarchischer Elektrodenstrukturen genauer untersucht, indem die hierarchische Struktur der eingesetzten selbsttragenden Kohlenstoffsubstrate mit Hilfe verschiedener verfahrenstechnischer Ansätze gezielt modifiziert wird.

Inwiefern die Konnektivität der Einzelkomponenten die Funktionalität einer C/Si-Elektrode beeinflusst, wird ebenfalls betrachtet. Dazu werden selbsttragende C/Si-Komposite zerkleinert, um die Ausdehnung ihrer IPN-Struktur lokal auf Bruchstücke zu begrenzen. Daraus hergestellte binderbasierte Elektroden werden einerseits mit selbsttragenden Elektroden verglichen, deren IPN

1. Einleitung

die komplette Elektrode umfasst, andererseits mit binderbasierten Elektroden, bei denen Silicium und Kohlenstoff als Einzelbestandteile eingebracht werden.

Neben der Elektrodenstruktur auf der Makro- und Mikroskala spielen auch die lokalen Eigenschaften der Grenzfläche zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt eine bedeutende Rolle für die elektrochemische Funktionalität eines Anodenmaterials. Besonders beim Einsatz von Silicium sind die Kontrolle der Grenzflächeneigenschaften sowie deren Anpassung an die ablaufenden elektrochemischen Reaktionen und die damit einhergehenden Volumenänderungen des Aktivmaterials erstrebenswert, um beispielsweise eine Stabilisierung der Grenzflächenphase (*solid electrolyte interphase, SEI*) zu erreichen. Im Rahmen dieser Arbeit wird daher versucht, durch Oberflächenfunktionalisierung die elektronische und ionische Leitfähigkeit siliciumhaltiger Aktivmaterialien gezielt zu verändern. Ziel ist es, durch eine *ex situ* erzeugte „künstliche *SEI*“ die Grenzflächeneigenschaften zu verbessern. Dazu kommen nasschemische Methoden zum Einsatz, mit deren Hilfe Aktivmaterialien für Filmelektroden funktionalisiert werden.

2. Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

2.1. Grundlagen von Lithiumbatterien

2.1.1. Funktionsprinzip

Lithiumbatterien fungieren als elektrochemische Energiespeicher, d. h. sie sind in der Lage, die in ihren Materialien chemisch gebundene Energie ohne Zwischenumwandlung in andere Energiearten in Form elektrischer Energie zur Verfügung zu stellen. Die Basiseinheit eines solchen Systems wird als elektrochemische Zelle bezeichnet und ist schematisch in Abbildung 2.1 dargestellt.

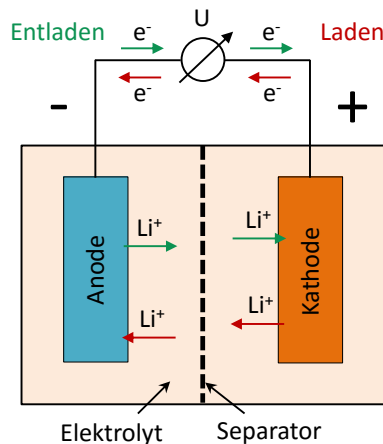


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung der Funktionsweise einer elektrochemischen Zelle am Beispiel einer Lithiumsekundärzelle. Die Kennzeichnung von Anode und Kathode bezieht sich auf den Entladeprozess.

Das Funktionsprinzip elektrochemischer Zellen beruht darauf, dass zwei Elektroden über einen ionenleitfähigen, aber elektronisch isolierenden Elektrolyten miteinander verbunden sind. Die Elektronen werden über einen äußeren Stromkreis geführt. Dadurch gleichen sie den Ionenstrom im Inneren der Zelle aus und ermöglichen den Ablauf von Redoxreaktionen. Um einen Kurzschluss durch den direkten Kontakt der beiden Elektroden zu vermeiden, wird bei Verwendung eines flüssigen Elektrolyten meist zusätzlich ein Separator eingesetzt, der ionendurchlässig ist, aber für Elektronen isolierend wirkt.

Wenn sich zwei Elektroden mit unterschiedlichem Redoxpotential in einem Elektrolyten befinden, bildet sich eine Potentialdifferenz zwischen ihnen aus, die als elektromotorische Kraft bezeichnet wird. Sie ist die Triebkraft dafür, dass in sogenannten galvanischen Elementen bzw. galvanischen Zellen Redoxreaktionen zwischen den Elektroden freiwillig ablaufen und der äußere Strom zur Verrichtung elektrischer Arbeit genutzt werden kann [10]. Elektrolysezellen hingegen benötigen von außen zugeführte elektrische Energie, um eine Redoxreaktion in Gang zu setzen [10]. Bei der freiwillig ablaufenden Reaktion findet am negativen Pol, der Anode, die Oxidationsteilreaktion

2. Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

statt, bei der Elektronen frei werden [11]. Am positiven Pol, der Kathode, läuft die Reduktionsreaktion unter Aufnahme von Elektronen ab [11]. Gleichzeitig werden bei Lithiumbatterien von der Anode Lithiumionen an den Elektrolyten abgegeben und an der Kathode aus dem Elektrolyten aufgenommen.

Sind die elektrochemischen Prozesse auf die beschriebene Entladereaktion beschränkt, spricht man von sogenannten Primärzellen. Bei Sekundärzellen bzw. Akkumulatoren sind die elektrochemischen Reaktionen reversibel, d. h. die Zelle lässt sich durch Anlegen einer äußeren Spannung nach dem Prinzip der Elektrolyse wieder beladen. Beim Laden der Zelle findet die Oxidation (Abgabe von e^- und Li^+) also an der positiven Elektrode, die Reduktionsreaktion (Aufnahme von e^- und Li^+) an der negativen Elektrode statt. Die Polarität von Anode und Kathode kehrt sich also um im Vergleich zur Entladereaktion. Im Kontext von Sekundärzellen werden die Begriffe Anode und Kathode allerdings üblicherweise — so auch in dieser Arbeit — mit der Definition für die Entladereaktion assoziiert, wonach die Anode den negativen und die Kathode den positiven Pol der Zelle bezeichnet.

Der Unterschied zwischen Primär- bzw. Sekundärzelle und Batterie besteht streng genommen darin, dass eine Batterie (zur Erhöhung der Spannung oder der Speicherkapazität) aus mehreren elektrisch verschalteten Zellen besteht [12]. Im allgemeinen Sprachgebrauch wird allerdings nicht zwischen den Begriffen unterschieden. Sofern nicht explizit darauf hingewiesen wird, gilt dies ebenso für die vorliegende Arbeit.

2.1.2. Thermodynamische und kinetische Aspekte

Die Gleichgewichtslage einer chemischen Reaktion hängt von der freien Reaktionsenthalpie ΔG der involvierten Stoffe ab, die sich nach der GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichung mithilfe der thermodynamischen Größen Reaktionsenthalpie ΔH , Temperatur T und Entropie ΔS berechnen lässt. Dabei beschreibt das Produkt aus T und ΔS den reversiblen Wärmeanteil, der je nach Vorzeichen der Entropieänderung den nutzbaren Anteil der Reaktionsenthalpie erhöht bzw. erniedrigt. Im Falle elektrochemischer Reaktionen entspricht ΔG der maximal nutzbaren elektrischen Arbeit $W_{el,max}$:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = W_{el,max} \quad (2.1)$$

Für elektrochemische Reaktionen bedeutet dies, dass freiwillig ablaufende Reaktionen ($\Delta G < 0$) elektrische Arbeit verrichten können (galvanische Elemente, Entladen von Sekundärzellen). Dabei wird chemische in elektrische Energie umgewandelt. Bei erzwungenen elektrochemischen Reaktionen (Elektrolyse, Laden von Sekundärzellen) muss elektrische Energie von außen zugeführt werden, um eine chemische Stoffumwandlung anzutreiben ($\Delta G > 0$).

Ausgedrückt in elektrischen Größen berechnet sich die elektrische Arbeit W_{el} aus der zwischen den beiden Elektroden ausgetauschten Ladung Q und ihrer Potentialdifferenz ΔU :

$$W_{el} = -Q \cdot \Delta U \quad (2.2)$$

Die elektrische Ladungsmenge Q ergibt sich aus dem Produkt von (zeitlich konstantem) Strom I und Zeit t . Nach dem Faraday-Gesetz verhält sich Q proportional zur übertragenen chemischen Stoffmenge n mit der Faraday-Konstante F (96485 C/mol) und der Ladungszahl z (pro Formelumsatz ausgetauschte Anzahl an Elektronen):

$$Q = I \cdot t = n \cdot z \cdot F \quad (2.3)$$

Die elektrische Arbeit pro Formelumsatz lässt sich somit ausdrücken als

$$W_{\text{el}} = -z \cdot F \cdot \Delta U. \quad (2.4)$$

Daraus wird ersichtlich, dass eine galvanische Zelle umso mehr Arbeit verrichten kann, je größer die Potentialdifferenz zwischen ihren Elektroden ist und je mehr Elektronen dabei übertragen werden.

Für ein elektrochemisches System, das sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet (kein Stromfluss, keine Konzentrationsgradienten, vollständige Ladungsübertragung), lässt sich ausgehend von den Gleichungen 2.1 und 2.4 die Standardgleichgewichtsspannung U^0 aus der freien Standardreaktionsenthalpie ΔG^0 ableiten. U^0 entspricht der Differenz der Standardpotentiale von Kathode (U_{K}^0) und Anode (U_{A}^0) aus der elektrochemischen Spannungsreihe:

$$U^0 = -\frac{\Delta G^0}{z \cdot F} = U_{\text{K}}^0 - U_{\text{A}}^0 \quad (2.5)$$

Für den Fall, dass sich das elektrochemische System im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, aber Temperatur, Druck oder Konzentration von den Standardbedingungen abweichen, lässt sich die Gleichgewichtsspannung U_{GG} nach der Nernst-Gleichung berechnen

$$U_{\text{GG}} = U^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{\prod a_{\text{ox}}^{\nu_{\text{ox}}}}{\prod a_{\text{red}}^{\nu_{\text{red}}}}, \quad (2.6)$$

wobei R die allgemeine Gaskonstante, a_{ox} und a_{red} die Aktivitäten sowie ν_{ox} und ν_{red} die stöchiometrischen Koeffizienten der oxidierten bzw. reduzierten Spezies bezeichnen.

Sobald Strom durch die Zelle fließt, wird das thermodynamische Gleichgewicht gestört, und es treten sogenannte Polarisierungseffekte auf. Diese führen dazu, dass ein Teil der theoretisch nutzbaren Energie nicht in elektrische Energie umgewandelt werden kann, sondern in Form von Wärme dissipiert wird. Dadurch sinkt die Zellspannung im Betrieb gegenüber der Gleichgewichtsspannung ab. Die Differenz zwischen der Gleichgewichtszellspannung U_{GG} und der tatsächlichen Zellspannung U wird als Überspannung η bezeichnet:

$$U = U_{\text{GG}} - \sum \eta \quad (2.7)$$

Man unterscheidet verschiedene Arten von Polarisierung, die zur Gesamtüberspannung beitragen. Aktivierungs- bzw. Ladungstransferpolarisation limitiert die Geschwindigkeit des Ladungstransfers an der Elektrode und damit die elektrochemische Reaktion. Konzentrationspolarisation tritt durch Diffusionslimitierung aufgrund von Konzentrationsgradienten der Reaktanden an der Elektrodenoberfläche auf. Der Innenwiderstand der Zelle, der durch eine begrenzte elektrische Leitfähigkeit der Elektroden, Kontaktwiderstände, in erster Linie aber durch die limitierte ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten zustande kommt, führt zur sogenannten ohmschen Polarisierung. Da sich der resultierende Spannungsabfall nach dem ohmschen Gesetz proportional zu Stromstärke und Innenwiderstand verhält, wird er auch als *iR-drop* bezeichnet.

Abbildung 2.2 zeigt schematisch die Auswirkung der Polarisationsüberspannungen in Form einer Verringerung der Zellspannung im Vergleich zur im stromlosen Zustand gemessenen Leerlaufspannung (*open circuit voltage, ocv*) während des Entladeprozesses. Beim Laden von Sekundärzellen müssen entsprechend höhere Spannungen aufgebracht werden, um die Überspannungen auszugleichen.

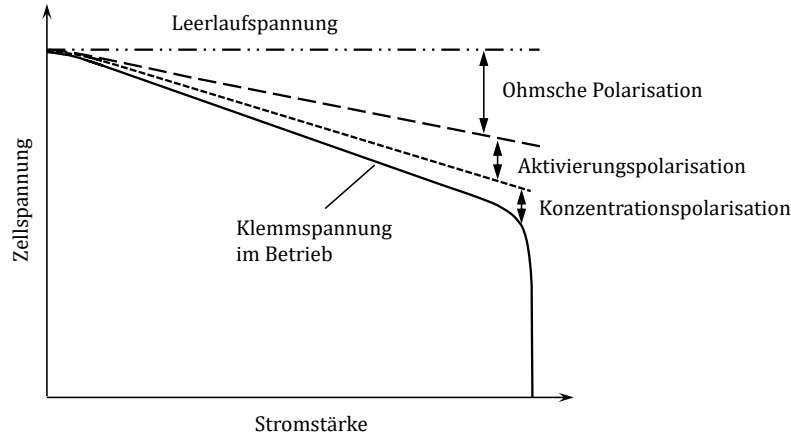


Abbildung 2.2.: Polarisation einer elektrochemischen Zelle während des Entladens in Abhängigkeit der Stromstärke, nach [11] [13]

2.1.3. Charakteristische Größen

Die thermodynamischen Betrachtungen (vgl. 2.1.2) haben deutlich gemacht, dass die elektrische Arbeit, die eine Sekundärzelle theoretisch verrichten kann, und damit die in ihr gespeicherte elektrisch nutzbare Energie von der übertragenen Ladungsmenge und der Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode abhängt. Um möglichst leichte und kompakte elektrochemische Energiespeicher zu ermöglichen, interessiert für praktische Systeme zudem die Masse und das Volumen der eingesetzten Elektrodenmaterialien.

Zur besseren Vergleichbarkeit verschiedener Elektrodenmaterialien wird daher die in ihnen speicherbare Ladungsmenge Q , die auch als Kapazität C bezeichnet wird, in Form der sogenannten spezifischen Kapazität c , d. h. der auf die Masse bzw. das Volumen bezogenen Kapazität angegeben. Ausgehend von Gleichung 2.3 berechnet sich die gravimetrische spezifische Kapazität zu

$$c = \frac{n \cdot z \cdot F}{m_{AM}} = \frac{n \cdot z \cdot F}{n_{AM} \cdot M_{AM}}, \quad (2.8)$$

wobei m_{AM} die Masse des elektrochemisch aktiven Speichermaterials, des sogenannten Aktivmaterials (AM), bezeichnet. Für den Vergleich der Formelumsätze verschiedener Aktivmaterialien kann m_{AM} durch die Stoffmenge n_{AM} und die Molare Masse M_{AM} des Aktivmaterials ersetzt werden. Die volumetrische Kapazität berechnet sich analog durch Division von $z \cdot F$ durch das Aktivmaterialvolumen V_{AM} .

Die verwendeten Lade- und Entladeströme I werden ebenfalls häufig auf die Menge an Aktivmaterial bezogen. In dieser Arbeit geschieht dies überwiegend in Form des spezifischen Stroms i :

$$i = \frac{I}{m_{AM}}. \quad (2.9)$$

Eine in der Literatur häufig angegebene Größe ist die sogenannte C -Rate, die der reziproken theoretischen Lade-/Entladedauer t (ohne Berücksichtigung von Verlusten z. B. durch Polarisationseffekte) entspricht und sich folgendermaßen berechnet:

$$C\text{-Rate} = \frac{1}{t} = \frac{I}{C} = \frac{i}{c} \quad (2.10)$$

Zwischen der theoretischen spezifischen Gesamtkapazität der Zelle c_{ges} , die nur die Kapazität der Aktivmaterialien berücksichtigt, und den theoretischen spezifischen Kapazitäten der Anode c_A und der Kathode c_C besteht folgender Zusammenhang:

$$\frac{1}{c_{\text{ges}}} = \frac{1}{c_A} + \frac{1}{c_C} \quad (2.11)$$

Die theoretische gravimetrische bzw. volumetrische Energiedichte E lässt sich dann folgendermaßen mithilfe der Gesamtkapazität und der Zellspannung angeben,

$$E = c_{\text{ges}} \cdot U. \quad (2.12)$$

Die theoretische Leistungsdichte P entspricht

$$P = \frac{I \cdot U}{V_{\text{AM}}} \text{ bzw. } P = \frac{I \cdot U}{m_{\text{AM}}}. \quad (2.13)$$

Aufgrund von Verlustmechanismen kann bei der Entladung meist nicht mehr die komplette Kapazität entnommen werden, mit der ein Aktivmaterial beladen wurde. Der reversibel nutzbare Kapazitätsanteil kann prozentual mithilfe der coulometrischen Effizienz CE angegeben werden. Für im Ausgangszustand lithiumfreie Anodenmaterialien, wie sie in dieser Arbeit untersucht wurden, berechnet sich CE mit der Lithiierungskapazität c_{lit} bzw. Delithiierungskapazität c_{delit} zu

$$CE = \frac{c_{\text{delit}}}{c_{\text{lit}}}. \quad (2.14)$$

2.1.4. Zellchemie

Um eine möglichst hohe Energiedichte zu erreichen, ergibt sich aus den bisher betrachteten Zusammenhängen die Forderung nach Anoden- und Kathodenmaterialien, deren Kombination eine möglichst hohe spezifische Kapazität und Zellspannung ermöglicht. Für deren Einsatz sind zudem Elektrolytmaterialien erforderlich, die im relevanten Potentialbereich stabil sind.

Von allen Elementen des Periodensystems weist Lithium das negativste Standardpotential (-3,01 V vs. SHE [14]) auf und ist das leichteste Element, das bei Raumtemperatur in fester Form vorliegt. Metallisches Lithium hat daher hinsichtlich seiner Stoffeigenschaften beste Voraussetzungen für einen Einsatz als Anodenmaterial in elektrochemischen Energiespeichern und wurde bereits in den 1970er Jahren in Primärbatterien vornehmlich mit Kathoden aus Mangandioxid und auf Basis organischer Elektrolyte eingesetzt [15]. Durch die Weiterentwicklung der Kathodenmaterialien gelang Ende der 1970er und in den 1980er Jahren die kommerzielle Herstellung von Lithiumsekundärbatterien mit einer Zellspannung von bis zu 3,2 V, aber die Neigung des metallischen Lithiums zur Dendritenbildung bei der Wiederaufladung führte zu erheblichen Sicherheitsproblemen [15]. Erst die Entdeckung von Elektrodenmaterialien, die Lithium in ihre Struktur reversibel einlagern können und dadurch den Einsatz metallischen Lithiums überflüssig machen, verhalf der Li-basierten Batterietechnologie zum Durchbruch gegenüber den bis dato vorherrschenden wässrigen Batteriesystemen, deren Zellspannung bisher auf maximal 2V (Blei-Säure-Batterie) beschränkt ist. 1991 brachte Sony die erste kommerzielle Sekundärbatterie mit Interkalationselektroden aus Kohlenstoff (Anode) und LiCoO_2 (Kathode) auf den Markt, mit der auch der Begriff der Lithiumionenbatterie (LIB) eingeführt wurde [15] und die bis heute die am weitesten verbreitete Elektrodenkombination in kommerziellen LIB darstellt [2]. Im Gegensatz

2. Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

zu Lithiumbatterien auf Basis von metallischem Lithium liegen die Elektroden im Ausgangszustand ungeladen vor, weil nicht mehr die Anode, sondern die Kathode das Reservoir der als Ladungsträger zur Verfügung stehenden Lithiumionen in die Zelle einbringt.

Seither wurde eine Vielzahl an Materialien hinsichtlich ihrer Eignung als Elektrodenmaterialien für Lithiumsekundärbatterien erforscht, um die Energiedichte von Lithiumionenbatterien weiter zu steigern. Abbildung 2.3 gibt einen Überblick über die Potentialbereiche und spezifischen Kapazitäten ausgewählter Anoden- und Kathodenmaterialien, die im Fokus wissenschaftlicher Untersuchungen stehen und teilweise bereits kommerziell eingesetzt werden. Nach dem ihnen zugrundeliegenden Reaktionsmechanismus lassen sie sich in zwei Hauptkategorien einteilen, sogenannte Insertions- bzw. Interkalationselektroden und Konversionselektroden [1] [2].

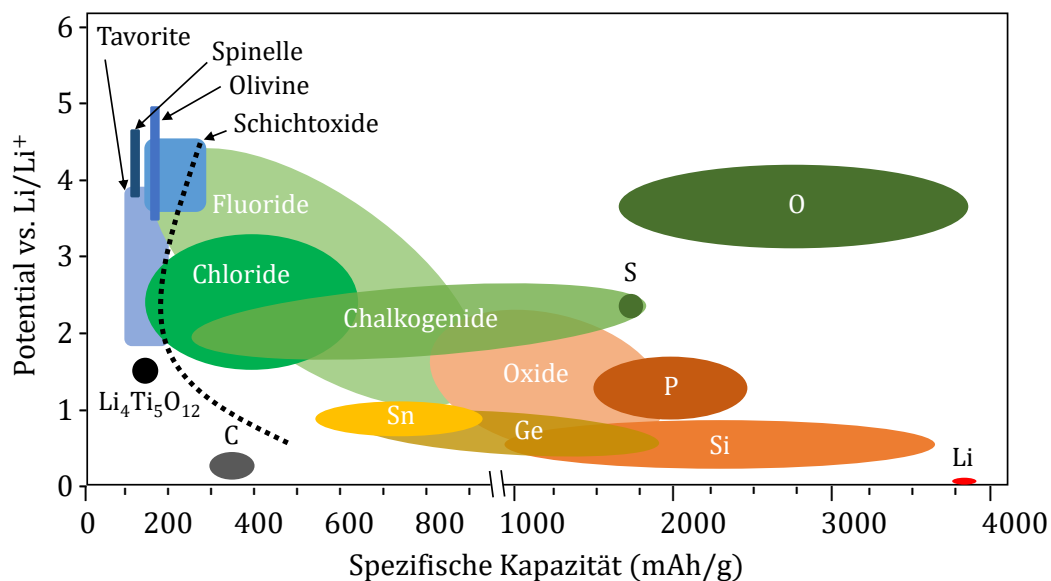


Abbildung 2.3.: Übersicht über die spezifischen Kapazitäten und Elektrodenpotentiale von Anoden- und Kathodenmaterialien für Lithiumbatterien nach Daten aus [2], [1] und [16]. Die schwarze gestrichelte Linie trennt Interkalationsmaterialien (links, in Blautönen: Kathoden, in grau und schwarz: Anoden) und Konversionsmaterialien (rechts, in Grüntönen: Kathoden, in Brauntönen: Anoden).

Interkalationselektroden bestehen aus einer stabilen Gerüststruktur, die die reversible Ein- und Auslagerung von Lithium als Gastion ermöglicht, ohne dass die Wirtsstruktur sich dabei signifikant verändert [1] [2]. Zu dieser Gruppe von Kathodenmaterialien gehören in erster Linie Übergangsmetalloxide und Polyanionverbindungen, zu denen beispielsweise Lithiumphosphate, -sulfate und -silikate zählen.

Ausgehend von ihrer Kristallstruktur lassen sich diese Verbindungen, die die Mehrheit aller kommerziell eingesetzten Kathodenmaterialien ausmachen, in folgende Materialklassen unterteilen:

- Oxide mit schichtartigem Aufbau (*layered oxides*) wie LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 und durch Ni, Al oder Mn teilsubstituiertes LiCoO_2
- Spinnelle, z. B. $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$
- Olivine wie LiFePO_4 , LiMnPO_4 oder LiCoPO_4
- Tavorite, z. B. LiFeSO_4F oder LiVSO_4F

Neben Kohlenstoffen, auf die in 2.3 eingegangen wird, zählt Lithiumtitanat ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), was eine Schichtstruktur aufweist, zu den Interkalationsanoden. Obwohl $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ eine geringere

spezifische Kapazität aufweist als Kohlenstoffanoden und aufgrund seines vergleichsweise hohen Standardpotentials nur eingeschränkte Zellspannungen ermöglicht, hat es sich aufgrund seiner guten Lade-/Entladedynamik und seiner hohen zyklischen Lebensdauer neben Kohlenstoff als kommerzielles Anodenmaterial für bestimmte Anwendungen etabliert. Die Gründe dafür liegen vor allem in der sehr geringen Volumenzunahme bei der Li-Einlagerung von nur 0,2 % [2] und einer vergleichsweise ungestörten Übertragung von Li-Ionen zwischen Elektrolyt und Aktivmaterial, die nicht oder kaum durch Reaktionsschichten wie die sogenannte *SEI* (s. unten) gehemmt wird.

Das hohe Elektrodenpotential von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ schränkt zwar die Zellspannung und damit die Energiedichte ein, aber es erlaubt den Betrieb der Zelle innerhalb des Stabilitätsbereichs der typischerweise in Lithiumionenbatterien eingesetzten organischen Flüssigelektrolyte. Diese bestehen aus einem Lithiumleitsalz, allen voran Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6), und einer Mischung aus zyklischen Carbonaten (z. B. Ethylencarbonat, EC, oder Propylencarbonat, PC) und offenkettigen Carbonaten wie Dimethylcarbonat (DMC), Diethylcarbonat (DEC) oder Ethylmethylcarbonat (EMC) [17]. Ihre ionische Leitfähigkeit liegt im Bereich von ca. $0,7 \cdot 10^{-2} - 1,2 \cdot 10^{-2}$ S/cm [18].

Wie in Abbildung 2.4a schematisch dargestellt ist, liegt die untere Stabilitätsgrenze carbonatbasierter Elektrolyte in etwa bei 1 V vs. Li/Li^+ . In Kombination mit Anodenmaterialien, deren Standardpotential diesen Wert unterschreitet, werden Elektrolytbestandteile durch Reduktionsreaktionen zersetzt. An der Grenzfläche zwischen Anodenmaterial und Elektrolyt entsteht dadurch eine Reaktionsschicht, in der Li-Ionen irreversibel gebunden werden. Diese als *solid electrolyte interphase (SEI)* bezeichnete Deckschicht wirkt aufgrund ihrer elektrisch isolierenden Eigenschaften passivierend gegen die weitere Zersetzung des Elektrolyten. Die *SEI* ist Li^+ -leitfähig und lässt daher den Li-Austausch weiterhin zu. Allerdings schränkt sie die Kinetik der Li-Einlagerung ein und ist empfindlich gegenüber Schädigung durch Volumenänderungen des Aktivmaterials während der Zyklierung. Die Ausbildung einer stabilen *SEI* ist daher essentiell für die Funktionalität aller Anodenmaterialien, deren Elektrodenpotential das Reduktionspotential des Elektrolyten unterschreitet.

Die im Vergleich zu Lithiumtitanat ca. doppelt so hohe spezifische Kapazität und eine wesentlich höhere erzielbare Zellspannung machen Kohlenstoffe, insbesondere Graphit mit einer theoretischen spezifischen Kapazität von 372 mAh/g, nach wie vor zum Anodenmaterial der Wahl für Lithiumionenbatterien, die vor allem auf eine hohe Energiedichte ausgelegt sind. Die spezifische Kapazität von Kohlenstoffanoden übersteigt auch die der bekannten Interkalationskathodenmaterialien. Dennoch kann die spezifische Gesamtkapazität der Zelle nicht nur durch Erhöhung der Kathodenkapazität gesteigert werden. Auch eine bis zu ca. einer Größenordnung höhere spezifische Anodenkapazität führt bei gleichbleibender Kathodenkapazität zu einer erhöhten spezifischen Gesamtkapazität (s. Abbildung 2.4b).

Daher gab es bereits seit Einführung der Lithiumionentechnologie Bestrebungen, Kohlenstoffanoden durch Materialien zu ersetzen, die durch Legierungsbildung eine stöchiometrisch größere Lithiummenge aufnehmen können und daher eine höhere spezifische Kapazität ermöglichen. Sony gelang mit „Nexelion“ 2005 erstmals die erfolgreiche Kommerzialisierung eines solchen Anodenmaterials auf Basis einer Mischung aus Zinn, Cobalt und Kohlenstoff [4]. Darüber hinaus verhinderten die mit dem Reaktionsmechanismus einhergehenden technologischen Hindernisse bisher eine breite Markteinführung legierungsbildender Anodenmaterialien.

Materialien, die Lithium durch Legierungsbildung einlagern, können als eine Untergruppe der Konversionsmaterialien angesehen werden [2]. Im Gegensatz zu Interkalationsmaterialien ist die Lithiumeinlagerung in Konversionselektroden mit einer Änderung der Kristallstruktur des Aktivmaterials verbunden, die mit dem Aufbrechen und der Entstehung neuer chemischer Bindungen einhergeht [1] [2]. Durch die Möglichkeit mehr Li-Ionen aufzunehmen, weisen sie zwar höhere theoretische Kapazitäten auf als Interkalationsmaterialien, aber die Ein- und Auslagerung von

2. Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

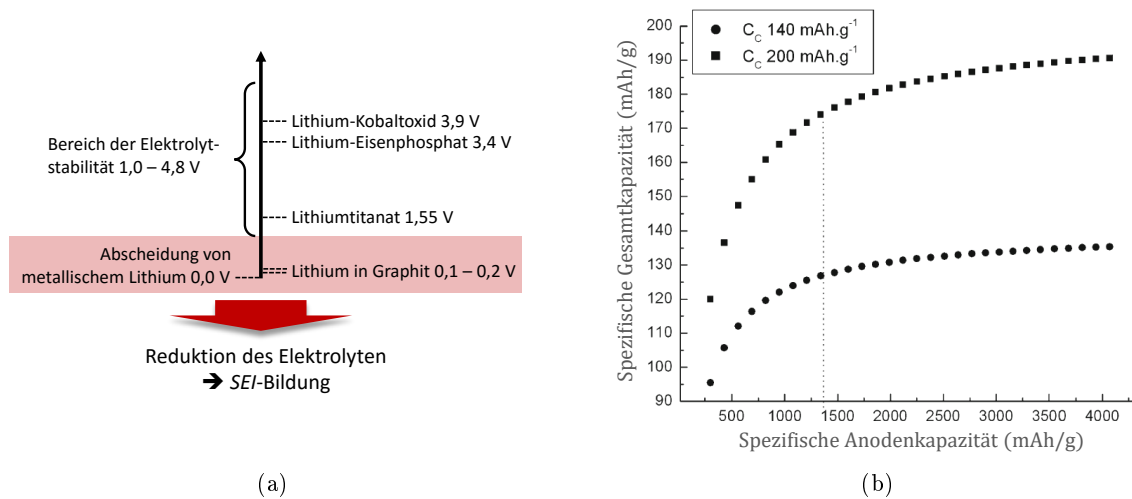


Abbildung 2.4.: a) Stabilitätsbereich des Elektrolyten und *SEI*-Bildung bei Anodenmaterialien, deren Elektrodenpotential die untere Stabilitätsgrenze unterschreitet, nach [19]. b) Theoretische Gesamtkapazität einer Lithiumionenbatterie als Funktion der Anodenkapazität, beispielhaft für Kathoden mit einer spezifischen Kapazität C_C von 140 bzw. 200 mAh/g (basierend auf [3], © 2009 Springer, mit freundlicher Genehmigung durch Springer).

Lithium ist mit größeren Volumenänderungen verbunden, die die mechanische Stabilität der Materialien bei wiederholter Lithiierung und Delithiierung stark einschränken. NITTA *et al.* [2] nehmen eine Aufteilung der Konversionselektroden in zwei Untergruppen vor, deren Reaktionsmechanismen sich folgendermaßen unterscheiden:

- Typ A: $MX_z + x\text{Li} \leftrightarrow M + z\text{Li}_{(x/z)}X$
- Typ B: $x\text{Li} + Y \leftrightarrow \text{Li}_xY$

Unter den legierungsbildenden Anoden, die Typ B zuzurechnen sind, sticht vor allem Silicium, auf das in 2.3 näher eingegangen wird, durch seine hohe theoretische gravimetrische (3579 mAh/g) und vergleichsweise hohe volumetrische Kapazität (2190 mAh/cm³) gegenüber anderen Elementen wie Germanium, Zinn oder Phosphor hervor [2] [4]. Bei dieser Materialgruppe treten die größten Volumenänderungen auf. Konversionsanodenmaterialien wie Metalloxide, Phosphide oder Nitride, die Typ A zuzuordnen sind, enthalten zusätzliche Elemente, durch die die relative Volumenzunahme bei der Lithiierung geringer ausfällt. Im Falle der Metalloxide (z. B. Fe₂O₃ [20], SiO_x [21], MnCo₂O₄ [22]) entstehen bei der Lithiierung Li₂O [2] oder andere inaktive Phasen [21]. Diese Phasen führen aufgrund ihrer schlechten elektrischen Leitfähigkeit zu hohen irreversiblen Kapazitäten, vor allem im ersten Zyklus (bspw. ca. 50% für SiO_x [4]), und einer großen Spannungshysterese zwischen Lithiierung und Delithiierung. Ein zweistufiger Mechanismus ist möglich, wenn, wie im Fall von SiO_x, die nach Typ A ablaufende Konversionsreaktion mit der Entstehung einer aktiven Komponente des Typs B einhergeht. Unter anderem von AL-MAGHRABI *et al.* [21] wurde vorgeschlagen, dass die Lithiierungsreaktion von SiO_x über die Bildung einer inaktiven, aber Li⁺-leitfähigen Matrixphase aus Li₄SiO₄ verläuft. Daraus lässt sich eine theoretische reversible Kapazität von ca. 1710 mAh/g für SiO ableiten, die im Vergleich mit experimentell bestimmten Werten (ca. 1300 - 1500 mAh/g) plausibel erscheint [4].

Aus industrieller Sicht werden SiO_x und Si-basierte Metallegierungen als vielversprechendste Konversionsanodenmaterialien angesehen. Hitachi beispielsweise berichtet von einer Steigerung

der Energiedichte durch den Einsatz einer SiO-basierten Anode, während LG, Samsung, 3M und Panasonic planen oder bereits dabei sind, Si-haltige Legierungen als Anodenmaterialien in kommerziellen Zellen einzusetzen [4].

Neuen Auftrieb hat die Erforschung legierungsbasierter Anodenmaterialien auch durch Fortschritte bei der Entwicklung von Konversionskathodenmaterialien erhalten, die analog zu den Anodenmaterialien ebenfalls höhere theoretische Kapazitäten im Vergleich zu Interkalationskathoden versprechen. Konversionskathoden von Typ A umfassen in erster Linie Lithiumhalogenide wie Fluoride und Chloride. Zu Typ B gehören Iod und die Chalkogenide, von denen insbesondere Schwefel und Lithiumsulfide hohe theoretische Kapazitäten aufweisen, aber auch Selen und Tellur aufgrund ihrer höheren elektrischen Leitfähigkeit für vielversprechend gehalten werden [2]. Mit Schwefel, dessen theoretische spezifische Kapazität bei 1672 mAh/g liegt, konnten in den letzten Jahren experimentell spezifische Kapazitäten von bis zu 1400 mAh/g erreicht werden [1]. Der Einsatz von Li_2S als Ausgangssubstanz bietet den Vorteil, dass lithiumfreie Anoden eingesetzt werden können. Aber auch prälithiiertes Silicium wurde bereits als Anodenmaterial zur Kombination mit Schwefelkathoden untersucht [23] [24]. Die höchste theoretische Kapazität wäre mit Sauerstoffkathoden, die ebenfalls Typ B angehören, zu erreichen. Die technologischen Hürden bis zur Umsetzbarkeit reversibler Kathoden auf Basis gasförmigen Sauerstoffs in organischen Elektrolytsystemen werden allerdings noch als sehr hoch eingestuft [1].

2.2. Elektrochemische Charakterisierungsmethoden

Im Folgenden werden elektrochemische Charakterisierungsmethoden vorgestellt, die zur Beurteilung der Funktionalität von Elektrodenmaterialien für Lithiumionenbatterien eingesetzt werden und auch im Rahmen dieser Arbeit zur Anwendung kamen.

2.2.1. Cyclovoltammetrie

Bei der Cyclovoltammetrie (CV) handelt es sich um eine elektroanalytische Methode zur Untersuchung der Elektrodenprozesse von Redoxsystemen. Neben der Ermittlung von thermodynamischen Größen wie dem Standardpotential der vorliegenden Redoxpaare kann sie auch dazu genutzt werden, die Mechanismen der beteiligten Elektrodenreaktionen aufzuklären.

Dazu wird einem ruhenden (nicht gerührten) elektrochemischen System eine Spannung vorgegeben, die sich ausgehend vom Startpotential U_S mit konstanter Spannungsvorschubgeschwindigkeit bzw. Scanrate v ändert. Nach Erreichen des Umkehrpotentials U_λ wird die Richtung der Spannungsänderung invertiert und die Spannung bis zum Erreichen des Endpotentials U_E mit betragsmäßig gleicher Scanrate variiert. Bei Messung weiterer Zyklen wird das resultierende dreieckförmige Spannungsprofil (s. Abbildung 2.5 a) mehrfach hintereinander angewendet.

Der Strom, der die Arbeitselektrode durchfließt, wird gemessen und wie in Abbildung 2.5 b dargestellt in Abhängigkeit der Spannung in Form eines sogenannten Cyclovoltammogramms aufgetragen. Die charakteristischen Stromspitzen kommen dadurch zustande, dass der Elektrodenstrom bei Annäherung der vorgegebenen Spannung an das Standardpotential einer Redoxreaktion durch vermehrten Elektronentransfer zwischen Arbeitselektrode und Elektrolyt ansteigt. Daher bildet sich ein Konzentrationsgefälle der elektrochemisch aktiven Spezies an der Elektrodenoberfläche aus. Mit zunehmendem Umsatz wächst die Schichtdicke dieser Diffusionsschicht an und führt zur Limitierung weiterer Ladungstransferreaktionen und somit zu einem Absinken des Elektrodenstroms.

Nach IUPAC-Konvention wird der durch Oxidationsreaktionen an der Arbeitselektrode induzierte, sogenannte anodische Strom mit positivem Vorzeichen versehen. Kathodische Ströme kommen

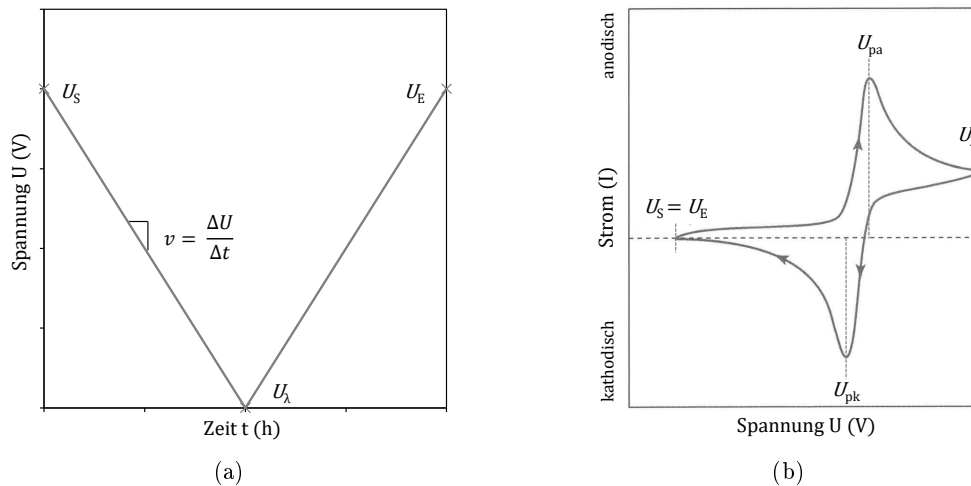


Abbildung 2.5.: Schematische Darstellung des Spannungs-Zeit-Profiles (a) und der Strom-Spannungs-Kurve, genannt Cyclovoltammogramm, eines Zyklus einer cyclovoltammetrischen Messung (b, basierend auf [25], © 2012 Wiley-VCH, mit freundlicher Genehmigung durch John Wiley and Sons). Im Gegensatz zur Darstellung in (a) beginnt die Messung in (b) mit positiver Spannungsvorschubgeschwindigkeit. Nach Erreichen von U_λ kehrt sich das Vorzeichen um.

durch Reduktionsreaktionen zustande und erhalten ein negatives Vorzeichen. Das Standardpotential einer Redoxreaktion liegt zwischen dem zugehörigen positiven (U_{pa}) und negativen (U_{pk}) Peakpotential. Der Abstand der Peakpotentiale hängt von der Geschwindigkeit des Ladungsdurchtritts ab und erhöht sich bei gehemmtem Elektronentransfer mit abnehmender Durchtrittsgeschwindigkeit oder zunehmender Scanrate. Bei Messung in Zweielektrodenanordnung führen höhere Spannungsvorschubgeschwindigkeiten aufgrund des damit verbundenen erhöhten Stromflusses, der wiederum höhere Überspannungen zur Folge hat, ebenfalls zu einer größeren Verschiebung der Peakpotentiale.

Die Analyse der Peakabstände und Peakhöhenverhältnisse kann außerdem zur genaueren Analyse der Elektronentransferreaktionen genutzt werden [26] [27]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Cyclovoltammetrie in erster Linie dazu verwendet, elektrochemisch aktive Spezies anhand der Peakpotentiale zu identifizieren.

2.2.2. Galvanostatische und potentiostatische Methoden

Zur Untersuchung der Kapazität und Zyklenstabilität von Lithiumionenbatterien kommen üblicherweise galvanostatische (*constant current, cc*) und potentiostatische (*constant voltage, cv*) Lade- und Entladeverfahren zum Einsatz (vgl. [28, S. 136-140, S. 147-148, S. 193-196]).

Bei einer galvanostatischen Messung wird die Zelle mit konstantem Strom geladen bzw. entladen, wobei sich die Spannung mit der Zeit ändert. Die gemessene Spannung ist aufgrund von Überspannungen beim Laden höher und beim Entladen geringer als die Leerlaufspannung, also die Klemmenspannung ohne Stromfluss (*open circuit voltage, ocv*). Als Abbruchkriterium galvanostatischer Messungen wird meist das Erreichen einer bestimmten Spannung, der sogenannten Lade- bzw. Entladeschlussspannung, vorgegeben.

Beim potentiostatischen Laden/Entladen hält ein Potentiostat die Klemmenspannung der Zelle auf einem vorgegebenen Wert. Mit fortschreitender Reaktion nähern sich die Elektrodenpotentiale dem durch die anliegende Spannung vorgegebenen Gleichgewichtszustand an, wodurch der

Betrag des gemessenen Stroms sinkt. Der Lade-/Entladeschritt kann durch verschiedene Abbruchkriterien wie z. B. Zeit, Stromstärke oder Kapazität beendet werden.

Zum Laden von Lithiumionenbatterien kommt meist ein kombiniertes Verfahren aus galvanostatischem und potentiostatischem Laden (*cccv*-Ladung bzw. *IU*-Ladung) zum Einsatz, um die gespeicherte Kapazität zu maximieren, aber gleichzeitig zu verhindern, dass es dabei durch Über- bzw. Unterschreitung der zulässigen Spannung an der Elektrodenoberfläche zu einer Schädigung des Elektrodenmaterials kommt [25]. Der Entladevorgang wird im realen Betrieb durch die Stromaufnahme des Verbrauchers gesteuert. Bei Batterietests wird daher üblicherweise mit konstantem Strom oder einem vorgegebenem Belastungsprofil entladen [28, S. 229].

Abbildung 2.6a zeigt den zeitlichen Verlauf der Klemmenspannung und des Stroms einer Anodenhalbzelle mit Lithiumreferenzelektrode während des Lithiierungsvorgangs bei *cccv*-Ladung¹.

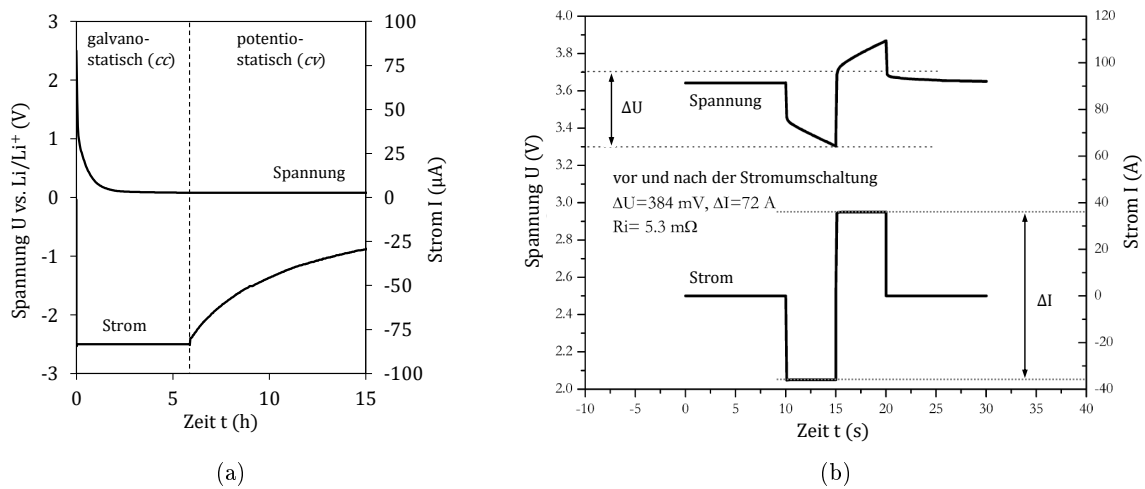


Abbildung 2.6.: Schematische Darstellung des *cccv*-Ladeverfahrens an einer Anodenhalbzelle (a, eigene Messung) und der Bestimmung des Innenwiderstands an einer kommerziellen Vollzelle mithilfe der Stromumschaltmethode, engl. *current switch method* (b, adaptiert von [31], © 2010 entsprechend <http://creativecommons.org/licenses/by/3.0/>)

Als Zyklenstabilität von Sekundärbatterien wird die Entwicklung ihrer nutzbaren Kapazität in Abhängigkeit der Zyklenzahl bezeichnet. Sie wird durch wiederholtes Laden und Entladen, die sogenannte Zyklierung, getestet. Insbesondere wenn Aktivmaterialien zum Einsatz kommen, die einer starken Volumenänderung während der Zyklierung unterworfen sind, wird die Zyklenstabilität entscheidend von der Entlade- bzw. Zyklientiefe (*depth of discharge*, *DOD*), d. h. der aus der

¹Die Begriffe „Laden“ und „Entladen“ werden bei Anodenhalbzellen häufig uneindeutig verwendet (vgl. beispielsweise [29] und [30]). Da Lithium als Gegen- und Referenzelektrode eingesetzt wird, weist die Gegenelektrode stets ein negativeres Redoxpotential als die Arbeitselektrode auf, die das zu untersuchende „Anodenmaterial“ enthält. Die Lithiierung der Arbeitselektrode führt daher nicht nur zum Absinken des Arbeitselektrodenpotentials, sondern zu einem Absinken der gesamten Zellspannung, was bezogen auf das Zellsystem der Entladung entspricht, und umgekehrt. Bei Einsatz in einer Vollzelle weist dieselbe Arbeitselektrode allerdings das negative Standardpotential auf (fungiert dort also tatsächlich als „Anode“), und wird daher während des Ladens lithiiert bzw. während des Entladens delithiiert. Für die in dieser Arbeit verwendeten Halbzellen (vgl. 3.4.2) werden die Begriffe „Laden“ und „Entladen“ analog zur Nomenklatur in der Vollzelle verwendet oder durch die eindeutigen Beschreibungen Lithiumeinlagerung bzw. Lithiierung und Lithiumauslagerung bzw. Delithiierung ersetzt.

2. Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

Zelle entnommenen Kapazität im Vergleich zur theoretisch nutzbaren Kapazität bzw. Nennkapazität, beeinflusst [28, S. 142]. Wie viel Kapazität einer Zelle beim Entladen entnommen bzw. beim Laden zugeführt werden kann, und damit auch deren coulometrische Effizienz hängen aufgrund von Nebenreaktionen und Polarisierungseffekten (vgl. 2.1.2) neben der Temperatur auch stark vom Entlade- bzw. Ladestrom ab [28, S. 136-141].

Einen maßgeblichen Beitrag zur Polarisation liefert der Innenwiderstand der Zelle (vgl. 2.1.2). Die Spannungsänderung, die dadurch zustande kommt, hängt näherungsweise linear vom Strom ab, der die Zelle durchfließt (*IR-drop*). Aus diesem Grund können stufenförmige Strom- bzw. Spannungsänderungen, wie sie beim An-, Aus- oder Umschalten von Strom bzw. Spannung bei galvanostatischen und potentiostatischen Messungen auftreten, zur Bestimmung des Innenwiderstands R_i verwendet werden:

$$R_i = \frac{\Delta U}{\Delta I} \quad (2.15)$$

Bei ΔU handelt es sich um die Differenz der Spannungswerte, bei ΔI um die Differenz der Stromwerte direkt vor und nach der stufenförmigen Signaländerung (s. Abbildung 2.6 b). Voraussetzung für die Ermittlung aussagekräftiger Widerstandswerte mithilfe von Stromstufenverfahren (*current step method*) ist eine ausreichend kurze Dauer der Signaländerung und eine genügend hohe Aufzeichnungsrate, die transiente Einflüsse auf die Spannungsänderung, wie beispielsweise durch Änderung des Ladezustands, ausschließt. Außerdem muss die Signaländerungsamplitude von Spannung und Strom über der Auflösungsgrenze des verwendeten Messgeräts liegen. Dennoch können mittels Stromstufenmethoden ermittelte Widerstandswerte neben dem reinen ohmschen Innenwiderstand auch weitere zeitinvariante Anteile enthalten. Wie SCHWEIGER *et al.* [31] gezeigt haben, können die mittels Stromstufenmethoden ermittelten Werte daher vom seriellen Widerstand abweichen, der mittels frequenzabhängiger Messverfahren wie Impedanzspektroskopie (vgl. 2.2.3) bestimmt wurde.

Eine weitere Größe, die aus galvanostatischen Kapazitätsmessungen abgeleitet werden kann und in dieser Arbeit Anwendung findet, ist die nach der Spannung abgeleitete akkumulierte elektrische Ladung dQ/dU , die auch als differentielle Kapazität bezeichnet wird. Phasengleichgewichte, die bei Auftragung der Spannung gegenüber der Kapazität (U vs. c) in Form charakteristischer Plateaus erkennbar sind, treten bei Auftragung der abgeleiteten Größe dQ/dU gegenüber der Spannung als Peak in Erscheinung. Dabei ergeben sich umso höhere Peaks, je flacher die Plateaus in der U - c -Auftragung verlaufen, und die Peakfläche im dQ/dU -Plot entspricht der Ladung, die während der zugehörigen Phasenumwandlung übertragen wird [4]. Differentielle Kapazitätskurven (vgl. Abbildung 2.12) zeigen einen ähnlichen Verlauf wie Cyclovoltammogramme (s. 2.2.1). Die Peakpotentiale sind allerdings durch eine konstante Überspannung gegenüber dem Redoxpotential der reaktiven Spezies verschoben, wohingegen die Potentialverschiebung im Cyclovoltammogramm vom jeweiligen Strom abhängt.

Neben der absoluten entnehmbaren Kapazität (Delithierungskapazität) in Abhängigkeit der Zyklenzahl und der coulometrischen Effizienz wurde aus den Zyklierdaten im Rahmen dieser Arbeit auch die kumulierte irreversible Kapazität ausgewertet, um die Ursachen des Kapazitätsrückgangs der untersuchten Materialien zu analysieren. Wie von GAUTHIER *et al.* [29] für siliciumbasierte Elektroden vorgeschlagen, wurden neben der kumulierten relativen irreversiblen Gesamtkapazität *CRIC* (*cumulated relative irreversible capacity*)

$$CRIC = \sum_{n=1}^k \frac{c_{lit,n} - c_{delit,n}}{c_{delit,n}} \quad (2.16)$$

die Beiträge betrachtet, die durch eine höhere Lithiierungskapazität c_{lit} im Vergleich zur Delithiierungskapazität c_{delit} des vorhergehenden Zyklus

$$CRIC_{\text{lit}} = \sum_{n=1}^k \frac{c_{\text{lit},n+1} - c_{\text{delit},n}}{c_{\text{delit},n}} \quad (2.17)$$

und durch eine geringere Delithiierungskapazität c_{delit} im Vergleich zum vorangegangenen Zyklus

$$CRIC_{\text{delit}} = \sum_{n=1}^k \frac{c_{\text{delit},n} - c_{\text{delit},n+1}}{c_{\text{delit},n}} \quad (2.18)$$

zustande kommen. Der Index n bezeichnet dabei jeweils den betrachteten Zyklus.

Die relative irreversible Kapazität RIC eines Zyklus setzt den irreversiblen Kapazitätsverlust mit der aus der Elektrode entnehmbaren, also reversiblen Kapazität (c_{delit}) ins Verhältnis. Dadurch wird die individuelle Kapazitätsentwicklung der einzelnen Elektroden berücksichtigt und die RIC - bzw. $CRIC$ -Werte verschiedener Elektroden können besser miteinander verglichen werden.

Unter der vereinfachten Annahme, dass die irreversible Kapazität während des Lithiierungsvorgangs in erster Linie durch Elektrolytzersetzung generiert wird und während des Delithiierungsvorgangs durch den mit der Volumenkontraktion einhergehenden Verlust an elektrisch kontaktiertem Aktivmaterial zustande kommt, kann $CRIC_{\text{lit}}$ mit der SEI -Bildung und $CRIC_{\text{delit}}$ mit der Dekontaktierung des Aktivmaterials assoziiert werden [29].

2.2.3. Impedanzspektroskopie

Mithilfe der Impedanzspektroskopie kann der komplexe Wechselstromwiderstand, die sogenannte (elektrische) Impedanz, eines Systems in Abhängigkeit der Frequenz bestimmt werden. Dazu wird das zu untersuchende System mit einer sinusförmigen Wechselspannung $U(t)$ oder einem sinusförmigen Wechselstrom $I(t)$ kleiner Amplitude angeregt und die resultierende Strom- bzw. Spannungsantwort aufgezeichnet. Das Antwortsignal ist ein sinusförmiges Signal gleicher Frequenz, das um den Phasenwinkel φ gegenüber dem Anregungssignal verschoben ist und sich in der Amplitude unterscheiden kann. Die Impedanz $Z(\omega)$ berechnet sich nach dem ohmschen Gesetz als Quotient aus Spannung und Strom:

$$Z(\omega) = \frac{U(t)}{I(t)} = |Z| (\cos \varphi + j \sin \varphi) \quad (2.19)$$

Dabei bezeichnet ω die Kreisfrequenz und $|Z|$ den Betrag der Impedanz. Die komplexe Schreibweise erlaubt die Angabe eines Realteils Z' und eines Imaginärteils Z'' (Gleichung (2.20)) bzw. die Darstellung von Betrag und Phase (Gleichung (2.21)):

$$Z' = |Z| \cos \varphi, \quad Z'' = |Z| \sin \varphi \quad (2.20)$$

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2}, \quad \varphi = \arctan \left(\frac{Z''}{Z'} \right) \quad (2.21)$$

Die Anregungsfrequenz f ($f = \omega/2\pi$) zur Untersuchung elektrochemischer Systeme liegt meist im Bereich von 1 mHz bis 1 MHz. Die gemessene Impedanz hängt von den elektrischen und

2. Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

elektrochemischen Eigenschaften des Systems ab, die durch den Vergleich mit modellierten elektrischen Ersatzschaltbildern bestimmt werden können. Üblicherweise erfolgt die Darstellung der Impedanz in Form des sogenannten Nyquist-Plots, bei dem der (negative) Imaginärteil über dem Realteil aufgetragen wird oder anhand des Bode-Plots, bei dem Betrag und Phase über der (Kreis-) Frequenz aufgetragen werden.

Zeigt das Testobjekt ausschließlich ohmsches Verhalten, tritt keine Phasenverschiebung zwischen Spannung und Strom auf. Die Impedanz ist somit unabhängig von der Frequenz und entspricht dem ohmschen Widerstand R , dessen Imaginärteil 0 ist. Elektrochemische Zellen weisen aufgrund der verschiedenartigen enthaltenen Materialien und der vielschichtigen ablaufenden Prozesse ein komplexeres Impedanzverhalten auf. In Abbildung 2.7 ist eine schematische Auftragung des Impedanzspektrums einer Lithiumionenzelle im Nyquist-Plot (a) und das zugehörige Ersatzschaltbild (b) dargestellt.

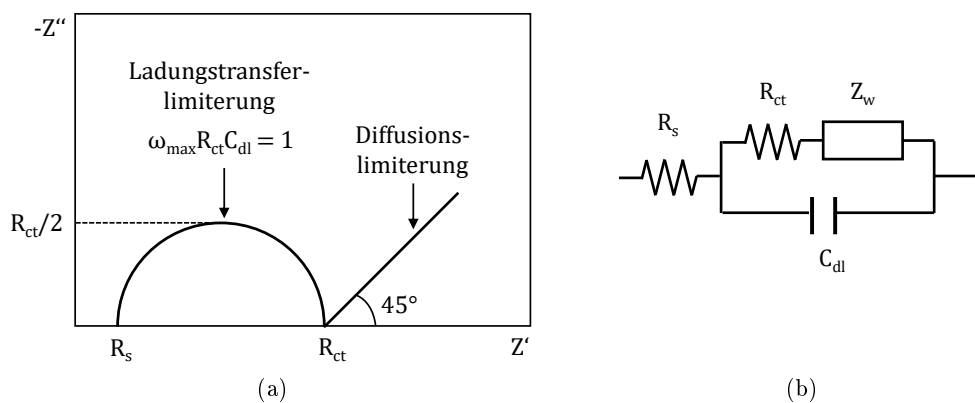


Abbildung 2.7.: Schematischer Nyquist-Plot (a) und Ersatzschaltbild (b) einer Lithiumionenzelle, nach [25]

Der Halbkreis im Nyquist-Diagramm ergibt sich aus der Parallelschaltung eines ohmschen Widerstands (R_{ct}) mit einem Kondensator (C_{dl}). Die Verschiebung des Halbkreises auf der reellen Achse (Z') weg vom Ursprung wird durch einen weiteren, seriell zur RC-Parallelschaltung liegenden ohmschen Widerstand R_s verursacht. Die Gerade mit 45° Steigung ist auf die sogenannte Warburgimpedanz Z_W zurückzuführen.

Die Interpretation der mittels Modellbildung identifizierten resistiven, kapazitiven oder induktiven Komponenten hinsichtlich ihrer physikalischen Entsprechung erfolgt anhand der chemischen und elektrochemischen Zusammenhänge in der elektrochemischen Zelle folgendermaßen [25]: Der serielle Widerstand R_s wird dem ohmschen Widerstand zugeordnet, der sich aus dem Elektrolytwiderstand, den Elektroden-, Kontakt- und ggf. Zuleitungswiderständen ergibt (vgl. 2.1.2). Graphisch kann R_s im Nyquist-Plot aus dem Schnittpunkt der Impedanzkurve mit der Realachse abgelesen werden. C_{dl} bildet das kapazitive Verhalten der elektrochemischen Doppelschicht an der Elektrode-Elektrolyt-Grenzfläche ab, während R_{ct} den resistiven Charakter des Ladungstransfers (*charge transfer resistance*) an der Grenzfläche beschreibt (vgl. 2.1.2). R_{ct} entspricht dem Durchmesser des Halbkreises im Nyquist-Plot und kann aus dem Schnittpunkt des Impedanzspektrums mit der Realachse bei höheren Frequenzen abzüglich R_s bestimmt werden. Bei noch niedrigeren Frequenzen dominiert die Warburgimpedanz Z_W , die die Diffusionslimitierung der Ladungsträger beschreibt. Kommt es während des Zyklierens zur *SEI*-Bildung (vgl. 2.1.4), treten meist ein zusätzlicher Halbkreis im Nyquist-Plot und ein weiteres in Serie geschaltetes RC-Glied im Ersatzschaltbild auf.

2.3. Kohlenstoff und Silicium als Anodenmaterialien für Lithiumionenbatterien

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Kompositmaterialien unterschiedlicher Struktur aus Silicium und Kohlenstoff synthetisiert und hinsichtlich ihrer Funktionalität als Anodenmaterial für Lithiumionenbatterien untersucht. Das folgende Kapitel gibt einen Überblick über die wichtigsten Eigenschaften von Silicium und Kohlenstoff, die für ihren Einsatz als Aktivmaterialien in Lithiumionenbatterien relevant sind.

2.3.1. Stoffliche Funktionseigenschaften

Als Anodenmaterial eingesetzt werden vor allem Kohlenstoffe mit graphitischer Struktur. Diese besteht aus einem Schichtgitter parallel angeordneter Graphenlagen, die aus einem planaren hexagonalen Netzwerk sp^2 -hybridisierter Kohlenstoffatome aufgebaut sind (s. Abbildung 2.8). Im Gegensatz zur idealen Graphitstruktur weisen reale graphitische Kohlenstoffe abhängig von ihrer Herstellung oft eine geringere Kristallinität auf. Die Fehlernordnungen können unterschiedlich stark ausgeprägt sein und von einer turbostratischen Struktur (s. Abbildung 2.8 b), bei der noch eine überwiegend planare Ausrichtung der Kohlenstofflagen vorliegt, bis zu einer als amorph bezeichneten Struktur (s. Abbildung 2.8 c) reichen, in der die kristallinen Bereiche eine Größe von 10 nm nicht überschreiten [16]. Sogenannte *hard carbons*, die zum Teil ebenfalls als Anodenmaterial eingesetzt werden, weisen eine amorphe Struktur auf, die auch bei Temperaturen $> 2500^\circ\text{C}$ nicht in Graphit umgewandelt werden kann.

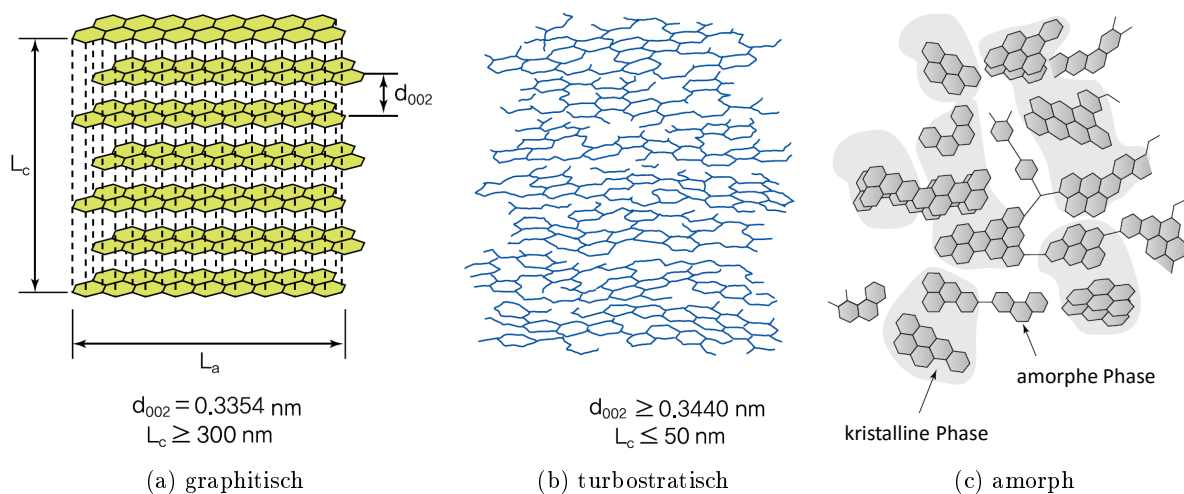


Abbildung 2.8.: Schematische Darstellung verschiedener Kohlenstoffmikrostrukturen mit Angabe des Gitterabstands zwischen den (002)-Ebenen d_{002} und der Kristallitgröße in Richtung der c-Achse L_c (basierend auf [16], © 2012 Wiley-VCH, mit freundlicher Genehmigung durch John Wiley and Sons)

Die Mikrostruktur des Kohlenstoffs wirkt sich stark auf seine physikalischen Eigenschaften aus. Mit zunehmendem Graphitisierungsgrad nimmt die Dichte zu und die Leitfähigkeit wird stark anisotrop. Die elektrische Leitfähigkeit parallel zu den Graphenlagen (ab-Richtung) beträgt ca. $2 \cdot 10^5 - 4 \cdot 10^5 \text{ S/m}$, während sie senkrecht dazu (c-Richtung) nur ca. $3 \cdot 10^2 \text{ S/m}$ beträgt.

Silicium wird als Anodenmaterial sowohl in kristalliner als auch amorpher Form eingesetzt. Dichte und elektrische Leitfähigkeit unterscheiden sich weniger stark als dies bei verschiedenen

2. Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

Kohlenstoffmodifikationen der Fall ist. Tabelle 2.1 zeigt ausgewählte Kenngrößen von Kohlenstoff und Silicium im Vergleich. Während die Dichte der beiden Materialien ähnlich ist, weist Silicium eine um mindestens 4 Größenordnungen geringere elektrische Leitfähigkeit auf. Die Li^+ -Diffusionskoeffizienten, die in der Literatur angegeben werden, erstrecken sich bei beiden Materialien über mehrere Größenordnungen, was vor allem auf die unterschiedlichen Messmethoden zurückzuführen ist, mit denen die Werte ermittelt wurden [32]. Poren und Defekte in ungeordnetem Kohlenstoff verlangsamen die Li^+ -Diffusion, die daher in *hard carbons* generell sehr träge ist [33].

Tabelle 2.1.: Für die Funktionalität als Anodenmaterialien relevante Eigenschaften von Kohlenstoff und Silicium

	Kohlenstoff	Silicium
Kristallstruktur	amorph bis graphitisch (hexagonales Gitter)	kristallin (kubisches Gitter, Diamantstruktur) / amorph
Dichte (g/cm^3)	ca. 1,76 - 2,26 [34] [35] [36]	ca. 2,33 [37] / ca. 2,28 [38]
Elektrische Leitfähigkeit (S/m)	ca. $1 \cdot 10^2$ - $4 \cdot 10^5$ [36] [34] [35]	ca. $3 \cdot 10^{-3}$ [37] / $\leq 3 \cdot 10^{-2}$ [39]
Li^+ -Diffusionskoeffizient (m^2/s)	10^{-17} - 10^{-10} [33]	10^{-17} - 10^{-12} [32]
maximal lithiierte Phase	LiC_6	$\text{Li}_{15}\text{Si}_4$
theoretische spezifische Kapazität bzgl. LiC_6 bzw. $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$	372 mAh/g bzw. 820 mAh/ cm^3 [16]	3579 mAh/g bzw. 2190 mAh/ cm^3 [2]
Potential vs. Li/Li^+ (mV)	> 0 bis ca. 250 [40]	ca. 50 - 500 [41]
Volumenzunahme bei max. Lithiierung	bis ca. 10 % [40]	280 % [42]

Die höhere spezifische Kapazität, das höhere Elektrodenpotential und die größere Volumenzunahme bei der Lithiierung von Silicium im Vergleich zu den Kohlenstoffmaterialien sind auf die unterschiedlichen Reaktionsmechanismen zurückzuführen, auf die im nächsten Kapitel näher eingegangen wird.

2.3.2. Elektrochemische Prozesse

Wie bereits in 2.1.4 kurz skizziert wurde, unterscheiden sich die Mechanismen der Lithiierung und Delithiierung von Kohlenstoff und Silicium. Während die Lithiumeinlagerung in Kohlenstoffmaterialien, insbesondere Graphit, durch Interkalation geschieht, basiert sie bei Silicium auf der Legierungsbildung mit Lithium.

Kohlenstoff Formal lässt sich die Lithiierung und Delithiierung von Kohlenstoff folgendermaßen beschreiben:



Abbildung 2.9 zeigt schematisch, wie die Interkalation von Lithium in Graphit verläuft. Unterhalb von ca. 0,25 V werden mit sinkendem Elektrodenpotential nach und nach die Van-der-Waals-Bindungen zwischen den Graphenlagen geöffnet, wodurch Lithium sich in den Zwischenebenen

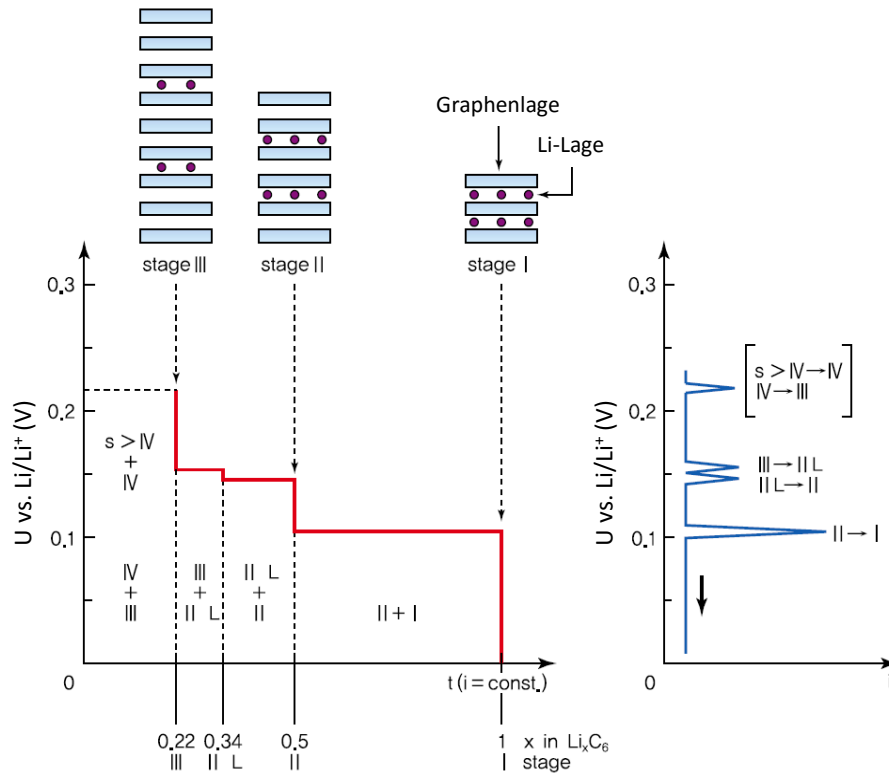


Abbildung 2.9.: Schematische Darstellung der stufenförmigen Interkalation von Lithium in Graphit: Galvanostatische Kurve (links), voltammetrische Kurve (rechts), Abbildung basierend auf [16], © 2012 Wiley-VCH, mit freundlicher Genehmigung durch John Wiley and Sons

des hexagonalen Gitters einlagern kann, und sogenannte *graphite intercalation compounds* (GIC) entstehen. Der Zutritt der Li-Ionen zur Gitterstruktur erfolgt überwiegend parallel zu den Basalebenen des hexagonalen Gitters. Daher wird zunächst Lithium in die aktuell zugängliche Zwischenebene eingelagert, bevor stufenweise näher beieinanderliegende Zwischengitterebenen aufgefüllt werden. Dieses Phänomen wird als *stage formation* oder *staging* bezeichnet. Die Bezeichnung der Stufe (*stage*) gibt die Anzahl der nicht mit Lithium befüllten benachbarten Graphenlagen an. In den Zusammensetzungsbereichen, in denen jeweils zwei Phasen gleichzeitig vorliegen, bleibt das Elektrodenpotential unverändert, was sich im galvanostatischen Potentialverlauf in Form eines Plateaus (Abbildung 2.9 links) und in der voltammetrischen Kurve als Peak äußert (Abbildung 2.9 rechts). Die Besetzung aller Zwischengitterebenen entspricht der stöchiometrischen Zusammensetzung LiC_6 , woraus sich die theoretische spezifische Kapazität von Graphit in Höhe von 372 mAh/g ergibt.

Bei amorphen Kohlenstoffen kann Lithium aufgrund der unregelmäßigen Anordnung der Kohlenstoffcluster an vielen Stellen gleichzeitig in die Struktur eindringen. Daher weist die Potentialkurve amorpher Kohlenstoffe nicht die für Graphit typischen Spannungsplateaus, sondern einen kontinuierlichen Verlauf (*sloping potential*) auf (s. Abbildung 2.10). Durch zusätzliche Adsorption von Lithium in Nanoporen können amorphe Kohlenstoffe prinzipiell höhere spezifische Kapazitäten erreichen als Graphit. Wärmebehandlung bei Temperaturen $> 1000^\circ\text{C}$ führt bei *hard carbons* allerdings dazu, dass die Nanoporen sich öffnen [40]. Elektrolyt kann dadurch ins Innere der Struktur eindringen, was dazu führt, dass nur noch Kapazitäten von $< 200 \text{ mAh/g}$ [16] erreicht werden können und die irreversible Kapazität stark ansteigt [40]. Ein weiterer Vorteil gegenüber Graphit ist, dass es aufgrund des größeren Abstands zwischen den Kohlenstofflagen

2. Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

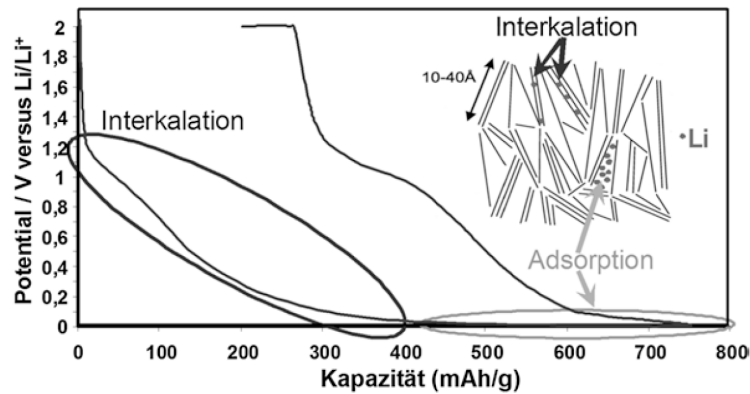


Abbildung 2.10.: Galvanostatische Potentialkurve der ersten Lithiierung und Delithiierung von amorphem Kohlenstoff [43], © 2013 Springer, mit freundlicher Genehmigung durch Springer

(ca. 0,380 nm) kaum zur Volumenexpansion während der Lithiierung kommt [40].

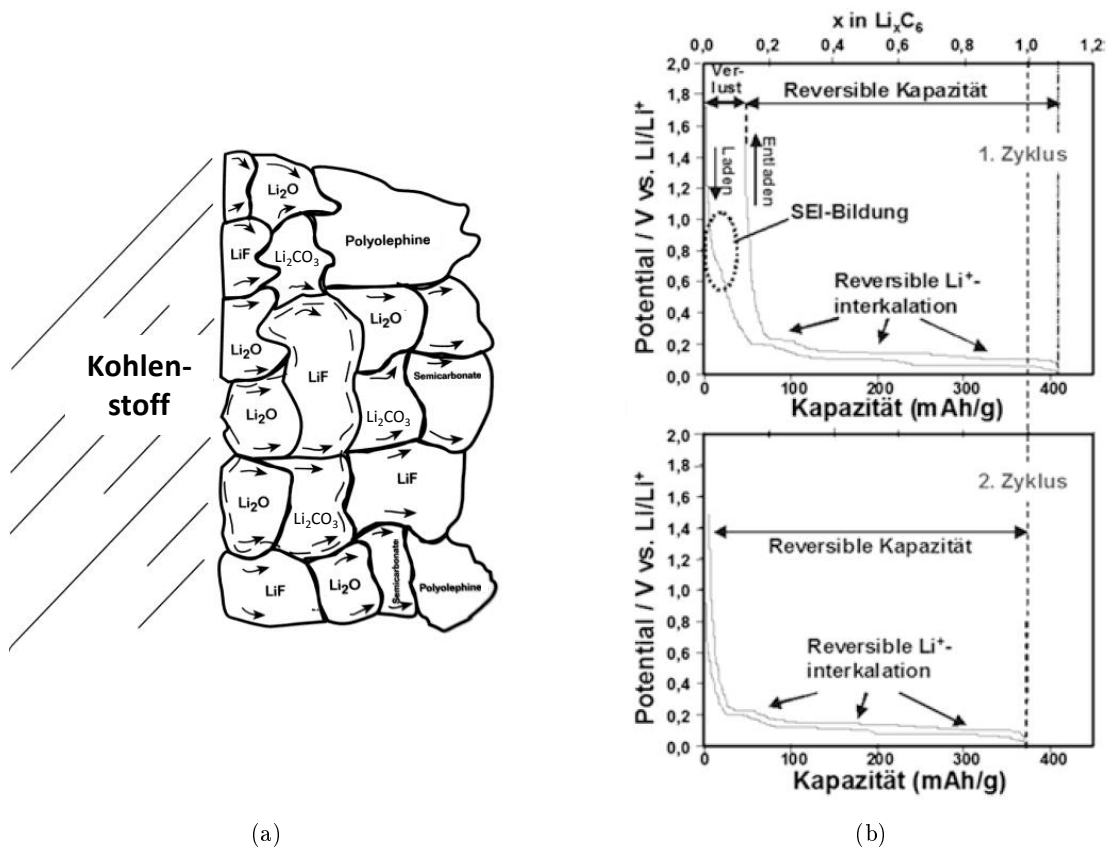


Abbildung 2.11.: a) Schematische Darstellung der *solid electrolyte interphase* auf einer Kohlenstoffelektrode, nach [44], b) Galvanostatische Potentialkurven des ersten (oben) bzw. zweiten (unten) Lade-/Entladezyklus einer Graphitanode [43], © 2013 Springer, mit freundlicher Genehmigung durch Springer

Da die Interkalations- und Adsorptionspotentiale von Kohlenstoffelektroden außerhalb des Stabilitätsbereichs gängiger Flüssigelektrolyte liegen, kommt es insbesondere bei der ersten Lithiierung

zur *SEI*-Bildung (vgl. 2.1.4). Dabei werden Elektrolytbestandteile reduziert und bilden eine Reaktionsschicht, deren Aufbau und Zusammensetzung schematisch in Abbildung 2.11 dargestellt sind. In der Nähe der Elektrode befinden sich stärker reduzierte Komponenten und daher verstärkt anorganische Phasen, insbesondere Lithiumcarbonat (Li_2CO_3), Lithiumfluorid (LiF) und Lithiumoxid (Li_2O). In Richtung des Elektrolyten überwiegen organische Bestandteile mit polymerem Charakter.

Die *SEI*-Bildung gilt als Hauptursache für den Kapazitätsverlust im ersten Zyklus, der in Abbildung 2.11 anhand der Lade-/Entladekurven einer Graphitanode dargestellt ist. Geringere spezifische Oberflächen der Aktivmaterialien verringern im Allgemeinen die *SEI*-Bildung [16]. Weitere Gründe für das Auftreten irreversibler Kapazitäten bei Kohlenstoffen sind die Reduktion von H_2O - oder O_2 -Verunreinigungen bzw. funktioneller sauerstoffhaltiger Gruppen auf der Kohlenstoffoberfläche. Insbesondere bei graphitischen Kohlenstoffen besteht die Gefahr einer Ko-Interkalation von Lösungsmittelmolekülen, die zu einer starken Volumenausdehnung ($> 100\%$) führen und eine Delamination der Graphenlagen sowie die Bildung zusätzlicher *SEI* im Inneren der Materialstruktur verursachen [40]. Durch den Einsatz von Ethylencarbonat als Lösungsmittelkomponente kann die Delaminationsgefahr wesentlich verringert werden [40].

Silicium Allgemein lässt sich die Legierungsbildung zwischen Silicium und Lithium gemäß folgender Gleichung formulieren:



Bei der elektrochemischen Lithiierung von kristallinem Silicium bei Raumtemperatur findet eine Amorphisierung des Aktivmaterials statt [45]. Anstelle der thermodynamisch stabilen intermetallischen Verbindungen bilden sich dabei metastabile amorphe Lithiumsilicidphasen. Die am stärksten lithiierte Phase, die dabei erreicht werden kann, hat die stöchiometrische Zusammensetzung $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$, was einem maximalen Wert für x von $15/4$ bzw. $3,75$ entspricht [42]. Daraus ergibt sich die theoretische spezifische Kapazität von Silicium zu 3579 mAh/g .

Die Lithiierung von kristallinem Silicium beginnt laut OBROVAC und KRAUSE ab einer Spannung von ca. 170 mV vs. Li/Li^+ [41] und läuft hauptsächlich in einer 2-Phasen-Reaktion ab. Solche Reaktionen führen zur Entstehung von 2-Phasen-Gebieten, deren Phasen sich in ihrem molaren Volumen stark unterscheiden, wie dies bei Koexistenz einer kristallinen und einer amorphen Phase der Fall ist [4]. Dabei findet die Reaktion — hier die Umwandlung von kristallinem Si (cr-Si) in amorphes Li-Silicid ($\text{a-Li}_y\text{Si}$) — entlang einer Reaktionsfront statt, die die Ausbildung einer scharfen Phasengrenze zur Folge hat. Der Umwandlungsprozess ist in Abbildung 2.12 a anhand von Simulationsergebnissen [46] veranschaulicht. Dieser Bereich ist in der galvanostatischen Spannungskurve als Plateau mit leicht sinkender Tendenz (s. Abbildung 2.12 b) bzw. als Peak bei ca. 100 mV in der differentiellen Kapazitätsauftragung (s. Abbildung 2.12 d) zu erkennen und jeweils mit I gekennzeichnet. LI und DAHN [47] bestimmten y der mit cr-Si koexistierenden Phase $\text{a-Li}_y\text{Si}$ mittels *in situ*-XRD zu $3,5 \pm 0,2$.

Nach vollständiger Umwandlung von cr-Si in $\text{a-Li}_y\text{Si}$ verläuft die weitere Li-Einlagerung als 1-Phasen-Reaktion. Das heißt der Li-Anteil der amorphen Phase erhöht sich gleichmäßig (*solid solution*) und führt zur Ausbildung einer stärker lithiierten amorphen Silicidphase $\text{a-Li}_x\text{Si}$ ($x > y \approx 3,5$). Abbildung 2.12 c stellt die bisher beschriebenen und im Folgenden weiter ausgeführten Mechanismen von der ersten bis zur zweiten Lithiierung ausgehend von kristallinem Silicium in Form eines schematischen Phasendiagramms (basierend auf [47]) dar. Die zugrundeliegenden Reaktionsgleichungen sind in vereinfachter Form in Tabelle 2.2 aufgeführt. Die Nummerierung der

2. Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

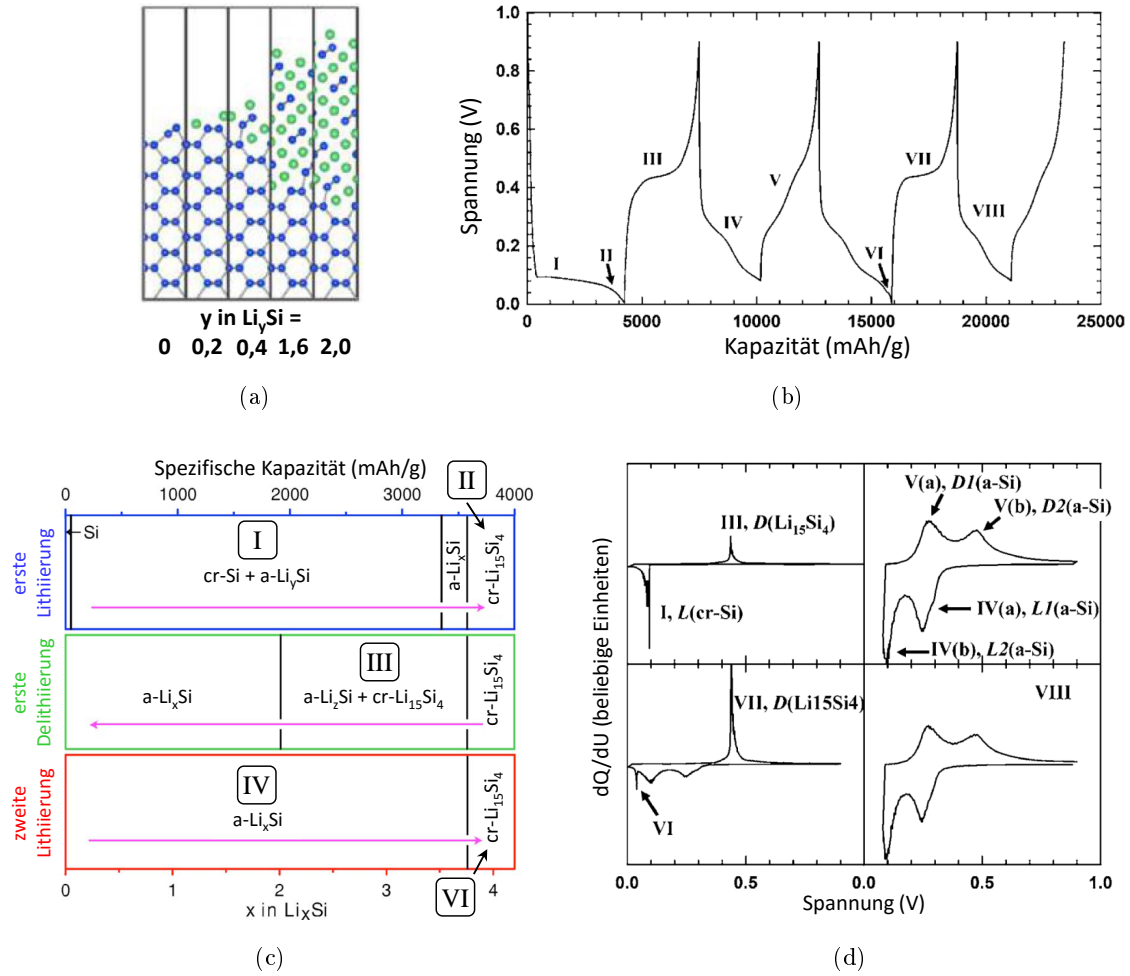


Abbildung 2.12.: a) Simulation der Lithiierung von kristallinem Silicium in einer 2-Phasen-Reaktion. Dargestellt ist die (110)-Ebene. Abgedruckt (adaptiert) mit freundlicher Genehmigung durch [46], © 2012 American Chemical Society. b) Spannungskurve einer kristallinen Silicielektrode, anhand derer die elektrochemische Umwandlung in amorphe Li-Si-Phasen, kristallines $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ und amorphes Silicium gezeigt wird (Einzelheiten s. Text, Abbildung basierend auf [41]). c) Schematisches Phasendiagramm, das ausgehend von kristallinem Si den ersten vollen Lade-/Entladezyklus und die zweite Lithiierung bis zur Ausbildung der kristallinen $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ -Phase als Funktion des Li-Gehalts zeigt, adaptiert von [47] [4]. d) Auftragung der differentiellen Kapazität in Abhängigkeit der Spannung aus den Daten von b, basierend auf [41]. Abbildungen b), c) und d) abgedruckt mit freundlicher Genehmigung durch The Electrochemical Society, © 2007 ECS.

Gleichungen erfolgt analog zu Abbildung 2.12. Sie dient der Zuordnung der jeweiligen Reaktionen zu den markanten Merkmalen der Spannungskurve (Abbildung 2.12 b) und der differentiellen Kapazität (Abbildung 2.12 d) bzw. der Bereiche des Phasendiagramms (Abbildung 2.12 c).

Wenn durch fortschreitende Li-Einlagerung die stöchiometrische Zusammensetzung $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ (Li_xSi mit $x = 3,75$) erreicht ist, liegen alle Si-Atome isoliert vor. Durch die hohe Mobilität der Li-Atome

Tabelle 2.2.: Vereinfachte Reaktionsgleichungen der Lithiierung und Delithiierung ausgehend von kristallinem Silicium (nach [4] und [41]). Die Nummerierung erfolgt entsprechend Abbildung 2.12 b - d.

Erste Lithiierung		
I.	$cr - Si \xrightarrow{+Li} a - Li_y Si$	2-Phasen-Reaktion
	$a - Li_y Si \xrightarrow{+Li} a - Li_x Si$	1-Phasen-Reaktion
II.	$a - Li_x Si \xrightarrow{+Li} cr - Li_{15} Si_4$	2-Phasen-Reaktion
	$0 < y < x < 3,75$	
Erste Delithiierung		
III.	$cr - Li_{15} Si_4 \xrightarrow{-Li} a - Li_z Si$	2-Phasen-Reaktion
	$a - Li_z Si \xrightarrow{-Li} a - Li_x Si$	1-Phasen-Reaktion
	$3,75 > z > x \geq 0$	
Zweite oder spätere Lithiierung		
IV.	$a - Si \xrightarrow{+Li} a - Li_x Si$	1-Phasen-Reaktion
	$0 < x < 3,75$	
bei Lithiierung bis $U \leq 70 \text{ mV}$ [4] zusätzlich:		
VI.	vgl. II.	2-Phasen-Reaktion
Zweite oder spätere Delithiierung		
nach Lithiierungsschritt VI.:		
VII.	vgl. III.	2-Phasen-Reaktion
nach Lithiierungsschritt IV.:		
V.	$a - Li_x Si \xrightarrow{-Li} a - Si$	1-Phasen-Reaktion
	$3,75 > x > 0$	

ist die Kristallisation der metastabilen $Li_{15}Si_4$ -Phase energetisch begünstigt, weil sie dadurch einen Zustand geringerer Energie im Vergleich zur amorphen Struktur einnimmt [4]. $Li_{15}Si_4$ kristallisiert in kubischem Gitter (Raumgruppe $I\bar{4}3d$) und erstreckt sich über einen gewissen Kapazitätsbereich (vgl. Abbildung 2.12 c) [47]. Daher wird die kristallisierte Li-Silicidphase von Li und Dahn als $Li_{15\pm w}Si_4$ angegeben [47], hier allerdings vereinfacht als $cr-Li_{15}Si_4$ bezeichnet.

Die Delithiierung der kristallinen $Li_{15}Si_4$ -Phase erfolgt in einer 2-Phasen-Reaktion, wobei $cr-Li_{15}Si_4$ in Li_zSi mit $z \approx 2$ umgewandelt wird [47] (s. Abbildung 2.12 c). Dadurch kommt das mit III gekennzeichnete Plateau bei ca. 0,45 V in der Spannungskurve (s. Abbildung 2.12 b) bzw. der zugehörige charakteristische Peak der differentiellen Kapazität (s. Abbildung 2.12 d) zustande. Die weitere Delithiierung verläuft gleichmäßig in einem 1-Phasen-Gebiet ($a-Li_xSi$ mit $x < z$), was sich in einem kontinuierlichen Spannungsanstieg äußert (s. Abbildung 2.12 b). Bei vollständiger Delithiierung entsteht amorphes Silicium ($a-Si$).

Die Lithiierung des amorphen Siliciums ab dem zweiten Zyklus ist durch zwei Quasiplateaus in der Spannungskurve bzw. zwei breitgezogene differentielle Kapazitätsspeaks gekennzeichnet, die auf den Ablauf von 1-Phasen-Reaktionen hindeuten (s. Tabelle 2.2) [41]. Bis zu einer Zusammensetzung von $a-Li_xSi$ mit $x < 2$ sind die Li-Atome überwiegend von Si-Atomen umgeben, während sich ab $x > 2$ mehrheitlich andere Li-Atome in ihrer Nachbarschaft befinden. Die Einlagerung zusätzlicher Li-Atome ist dann energetisch weniger günstig, was dazu führt, dass die pro weiterem Li-Atom übertragene Energie geringer ausfällt und die Spannung sinkt. Das Plateau bzw. der Peak um ca. 0,25 V (Abbildung 2.12 b und d, IV(a)) ist daher der Bildung von $a-Li_xSi$ mit $x < 2$ zuzuordnen [48]. Die Lithiierung von $a-Li_xSi$ mit $x > 2$ führt zur Ausbildung des Plateaus bzw. des Peaks im Bereich von ca. 0,1 V (Abbildung 2.12 b und d, IV(b)) [48]. Wenn die Li-Einlagerung weiter voranschreitet und ein Potential von ca. 70 mV [4] unterschreitet, kommt es erneut zur

2. Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

Kristallisation von $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ (s. Abbildung 2.12 b und c, Tabelle 2.2, VI). Darauf deuten der kleine Peak bei ca. 50 mV (VI) im Lithiierungshalbzyklus der differentiellen Kapazität und der charakteristische scharfe Peak (VII) im folgenden Delithiierungshalbzyklus hin (s. Abbildung 2.12 d) [47]. Wenn die Ausbildung von $\text{cr-Li}_{15}\text{Si}_4$ vermieden wird, laufen bei der folgenden Delithiierung die 1-Phasen-Reaktionen in umgekehrter Reihenfolge ab (s. Abbildung 2.12 b und d, V(a), V(b), Tabelle 2.2) [41] [49].

Liegt das Ausgangsmaterial als amorphes Silicium vor, finden bei der ersten Lithiierung vermutlich ebenfalls 2-Phasen-Reaktionen statt, wobei jedoch im Vergleich zu kristallinem Silicium weniger Aktivierungsenergie benötigt wird, um die Si-Bindungen aufzubrechen [50]. Die „Flachheit“ des Spannungsplateaus der ersten Lithiierung ist daher ein Maß für die Energie, die für das Eindringen des Lithiums in die Si-Struktur benötigt wird [4]. Untersuchungen von GAUTHIER *et al.* [49] haben außerdem ergeben, dass bei der Lithiierung starke Inhomogenitäten in der Zusammensetzung im Bereich weniger Hundert Nanometer auftreten können, die in erster Linie auf eine Streuung der Partikelgröße und eine ungleichmäßige elektrische Anbindung des Siliciums zurückgeführt werden. So können beispielsweise kristalline und amorphe $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ -Phasen sowie komplett unlithiiertes Silicium in unmittelbarer Nähe zueinander vorliegen. In der dQ/dU-Auftragung können sich daher die Merkmale von 1-Phasen- und 2-Phasen-Reaktionen überlagern.

Zum Verständnis der Strukturveränderungen des Siliciums, die während der Lithiierung und Delithiierung auftreten, haben insbesondere *in situ*-Methoden wie XRD, TEM, Mössbauer- und NMR-Spektroskopie, akustische Emissionsmessungen sowie *in situ*-Spannungsmessungen, aber auch Simulationsmethoden beigetragen [4]. Es wurde festgestellt, dass eine verstärkte Materialdegradation in Folge von 2-Phasen-Reaktionen auftritt. Die großen Konzentrationsgradienten im Bereich der Phasengrenze führen zu einer inhomogenen Volumenänderung und lokal erhöhten Spannungen. Daher kommt es vor allem bei der Lithiierung von kristallinem Silicium und der Delithiierung von kristallinem $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ zu starker Rissbildung. Durch eine Verringerung der Größe des eingesetzten Siliciums auf Werte unterhalb einer kritischen Größe von 150 - 300 nm für kristallines Si bzw. > 870 nm für amorphes Si konnte eine Rissbildung bei der ersten Lithiierung allerdings vermieden werden. Theoretischen Berechnungen zufolge, die Materialkennwerte wie Oberflächenenergie, Querkontraktionszahl, Anfangsvolumen und Volumendifferenz berücksichtigen, liegt die kritische Korngröße für spröde Li-Legierungen unterhalb der Größe der Einheitszelle des Kristallgitters [51] [16]. Daraus lässt sich ableiten, dass alleine durch die Verringerung der Partikelgröße eine Rissbildung nicht komplett verhindert werden kann. Desweiteren wurde festgestellt, dass die Lithiierung von kristallinem Silicium anisotrop verläuft. Aufgrund einer bevorzugten Li-Diffusion in $\langle 110 \rangle$ -Richtung findet in dieser Richtung auch eine stärkere Ausdehnung statt [4].

Die große Spannungshysterese, die generell zwischen der Lithiierung und der Delithiierung von Si-Li-Legierungen auftritt (s. Abbildung 2.12 b und d), ist zum Teil auf ohmsche Widerstände und damit einhergehende Polarisierungseffekte zurückzuführen. Da sie allerdings auch bei sehr geringen Strömen noch deutlich ausgeprägt ist, wird angenommen, dass dafür zusätzlich noch andere Effekte verantwortlich sind. Es gibt verschiedene Erklärungsansätze, die einen Zusammenhang mit Bindungs- und Nukleationsenergien, mit thermodynamischen bzw. kinetischen Effekten oder mit einer Spannungs-Potential-Kopplung sehen [4].

Man geht davon aus, dass die *SEI*-Bildung bei legierungsbildenden Anodenmaterialien im Vergleich zu Graphitelektroden im Allgemeinen stärker ausgeprägt ist. Dies wird darauf zurückgeführt, dass die Passivierungsschicht an der Grenzfläche zum Elektrolyten durch die großen Volumenänderungen des Aktivmaterials bei der Zyklierung geschädigt wird, so dass ein kontinuierliches Wachstum der *SEI* stattfindet. Rissbildung infolge der hohen mechanischen Spannungen innerhalb des Aktivmaterials macht außerdem ständig neue Oberfläche für den Elektrolyten zugänglich und fördert dadurch weitere Zersetzungsreaktionen. Wie in Abbildung 2.13 schematisch dargestellt ist, kann es durch Rissbildung zur mechanischen Dekontaktierung von Aktivmateri-

alfragmenten kommen, die durch *SEI*-Bildung elektrisch isoliert werden. Durch die Zersetzung des Elektrolyten und die elektrische Dekontaktierung von Teilen der Legierung werden erhebliche Lithiummengen irreversibel gebunden (*Li trapping*), was zu einem starken Kapazitätsverlust führt.

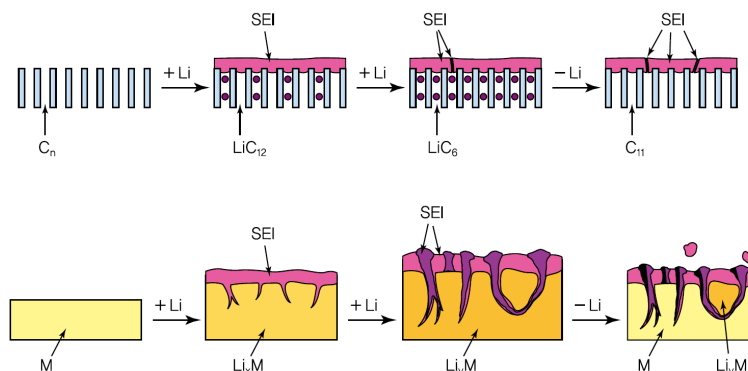


Abbildung 2.13.: Schematischer Vergleich der *SEI*-Bildung auf Graphit (oben) und auf Metalllegierungen (unten) [16], © 2012 Wiley-VCH, mit freundlicher Genehmigung durch John Wiley and Sons

Siliciumanoden zeigen insbesondere in konventionellen carbonatbasierten Elektrolyten mit $LiPF_6$ -Leitsalz eine schlechte Zyklierbarkeit und geringe coulometrische Effizienzen. Es wird angenommen, dass die Zersetzungsprodukte des Elektrolyten eine poröse oder instabile *SEI* ausbilden, die daher kontinuierlich weiterwächst, was einen zunehmenden Kapazitätsverlust und Anstieg der Impedanz verursacht [4]. Laut OBROVAC und CHEVRIER [4] sind die in der Literatur vorgestellten Ergebnisse bezüglich Wachstumsmechanismen und Zusammensetzung der *SEI* sowie deren Entwicklung während der Zyklierung teilweise widersprüchlich. Einigkeit besteht demnach darin, dass zu Beginn der Lithiierung die aus Siliciumoxid ($Si-O-Si$) und Silanolgruppen ($Si-OH$) bestehende native Oberflächenschicht des Siliciums abgebaut wird. Dabei können Siliciumoxifluoride (SiO_xF_y) oder Lithiumsilikate (Li_xSiO_y) auf der Oberfläche des Siliciums entstehen bzw. die Schicht kann komplett zusammenbrechen. Im weiteren Verlauf der Zyklierung verhalten sich Zusammensetzung und Morphologie der *SEI* dynamisch und sind unter anderem stark von der elektrochemischen Vorgeschichte und der Spannung beim Zyklieren abhängig. Wie bei Graphitanoden (vgl. Abbildung 2.11) enthält die *SEI* von Si-Elektroden sowohl anorganische als auch organische Bestandteile. Ein Beispiel für die mittels XPS ermittelte Zusammensetzung der *SEI* von Siliciumnanodrähten in Abhängigkeit der Lade- bzw. Entladespannung [52] ist in Abbildung 2.14 dargestellt. Daraus geht hervor, dass während der ersten Lithiierung der Anteil weniger stabiler *SEI*-Bestandteile wie Li-Alkylcarbonate und Li-Ether zugunsten stärker reduzierter Reaktionsprodukte, insbesondere Li-Carbonat, zurückgeht. Während der Delithiierung steigt der Anteil an Kohlenwasserstoffen und PEO-Oligomeren teilweise wieder im Vergleich zur vorherigen Lithiierung, was auf die Reaktion der Elektrode mit frischem Elektrolyten während der Lithiumauslagerung zurückgeführt wird [52].

Insgesamt hat sich gezeigt, dass die Zugabe von Vinylencarbonat (VC) und insbesondere Fluorethylencarbonat (FEC) als Additive die Zyklenstabilität Si-basierter Elektroden wesentlich verbessern können und dass der Einsatz kleinerer Siliciumpartikel aufgrund der höheren Oberfläche und damit verstärkten *SEI*-Bildung höhere irreversible Kapazitäten mit sich bringt [4].

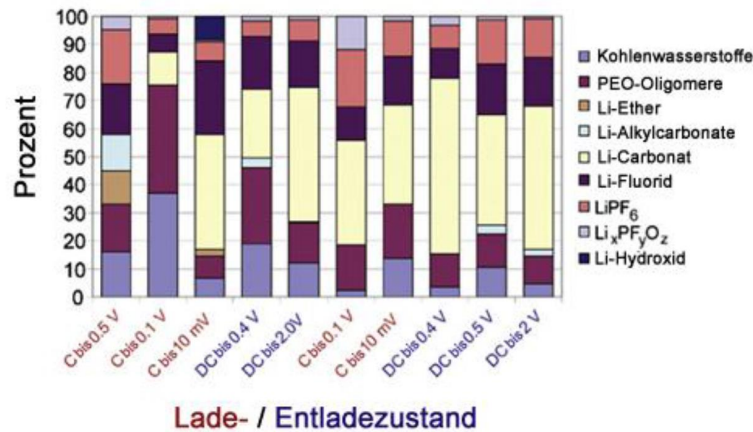


Abbildung 2.14.: Aus XPS-Untersuchungen ermittelte Zusammensetzung der *SEI* von Siliciumnanodrähten in einem Elektrolyten aus 1M LiPF_6 in 1:1 (v/v) Ethylencarbonat:Diethylcarbonat (basierend auf [52], © 2009 Elsevier). Die Angabe erfolgt in Abhängigkeit der Spannung während des Ladens (C, entspricht der Lithiierung) bzw. des Entladens (DC, entspricht der Delithiierung). Abgedruckt von [52] mit freundlicher Genehmigung durch Elsevier.

2.3.3. Kohlenstoff-Silicium-Kompositstrukturen

Um die Herausforderungen zu bewältigen, die den Einsatz von Silicium als Anodenmaterial erschweren, werden überwiegend folgende Strategien angewendet:

- Nanostrukturierung des Siliciums, z. B. in Form von Nanopartikeln oder Nanodrähten, um die Degradation durch Rissbildung zu verringern [53] [54] [55]
- Kompositbildung mit elektrisch leitfähigen Materialien, insbesondere Kohlenstoff, um die elektronische Leitfähigkeit zu erhöhen [55] [4]
- Beschränkung bzw. „Pufferung“ der Volumenausdehnung durch Dispersion des Siliciums in inaktiven Phasen (z. B. Binder mit hoher Resilienz, Aktiv-/Inaktivkomposite wie SiO_x oder NiSi), Einsatz von Mehrphasenlegierungen (z. B. Mg_2Si), hierarchische Strukturierung [4] [56] [57] [58]

Viele Forschungsansätze beruhen auf dem Einsatz von Kompositstrukturen aus Silicium und Kohlenstoff und kommen oft in Kombination mit weiteren der genannten Strategien zur Anwendung. Neben der Beschichtung von Siliciumpartikeln mit Kohlenstoff [59] wurden beispielsweise nanoskalige C/Si-Komposite in Form von siliciumbeschichteten Kohlenstoffnanofasern (*C/Si core-shell nanowires*) [60] oder von Nanoheterostrukturen auf Basis von Siliciumnanopartikeln, Kohlenstoffnanoröhrchen und reduziertem Graphenoxid untersucht [61]. Durch den Aufbau hierarchischer Strukturen aus partikulären C/Si-Nanokompositen wurden ebenfalls beeindruckende Erfolge hinsichtlich Kapazität und Zyklenstabilität erzielt [62] [63]. Einzelne Arbeiten beschäftigen sich auch mit der Entwicklung von Methoden zur Oberflächenfunktionalisierung siliciumhaltiger Aktivmaterialpartikel, um den irreversiblen Kapazitätsverlust durch die *SEI*-Bildung zu reduzieren [64].

Partikuläre C/Si-Komposite bieten den Vorteil, dass sie mit industriellen Standardverfahren der Batterieproduktion zu Elektroden verarbeitet werden können. Deren elektrochemische Funktionalität hängt aber nur teilweise von der Aktivmaterialzusammensetzung und -struktur ab. Entscheidend ist ebenso die Integration der C/Si-Kompositpartikel in eine perkolierende Netzwerkstruktur, die die gesamte Elektrode umfasst und daher eine Anpassung der Elektrodenfor-

mulierung an jedes Aktivmaterial erforderlich macht. Selbsttragende C/Si-Kompositelektroden hingegen verfügen über eine elektrische Perkulationsstruktur, die direkt durch die Kompositherstellung einstellbar ist, und wurden daher ebenfalls als Anodenmaterialien für Lithiumionenbatterien in Betracht gezogen [65] [66] [67].

Zentrales Thema dieser Arbeit ist einerseits die Untersuchung verschiedener Funktionalisierungsmethoden für nanoskalige Siliciumpartikel und C/Si-Komposite. Andererseits steht die hierarchische Strukturierung sowohl partikulärer als auch selbsttragender C/Si-Komposite unterschiedlicher Dimensionen und deren Auswirkung auf die elektrochemische Funktionalität als Anodenmaterial im Mittelpunkt der Arbeit.

Das Konzept der hierarchischen Struktur geht auf CYRIL STANLEY SMITH [7] [8] zurück und basiert auf der Vorstellung einer Interaktion der Skalen, die für die Ausbildung der jeweiligen Funktionalität verantwortlich ist. Im Fall von Elektrodenmaterialien bedeutet dies, dass für den Elektronentransport – sofern die elektronische Leitfähigkeit auf atomarer Ebene gewährleistet ist – zwar prinzipiell kleinste Abmessungen ausreichen, diese aber mit größeren Verlusten behaftet sind im Vergleich zu einem monolithischen Elektronenleiter. Dasselbe gilt für den Elektrolyten als ionenleitfähige Phase. Für den Ladungsaustausch zwischen den beiden Phasen sind allerdings kleinste Abmessungen von Vorteil, weil sie die Grenzfläche zwischen Ionen- und Elektronenleiter innerhalb der 3D-Elektrodenstruktur maximieren. Der beste Kompromiss besteht daher in einer hierarchischen interpenetrierenden Netzwerkstruktur, die die Ladungen (sowohl Elektronen als auch Ionen) von der Phasengrenzfläche über immer größer werdende Elemente in die jeweilige monolithische Phase transportiert, in der nur noch die Elektronen- bzw. Ionenleitung relevant ist. Für eine möglichst hohe Kapazitätsausnutzung elektrochemischer Speichermaterialien muss die Phasengrenze zwischen Elektronen- und Ionenleiter innerhalb des Aktivmaterials liegen.

2.4. Herstellung von C/Si-Kompositen mittels chemischer Gasphasenabscheidung

Eine der am häufigsten verwendeten Methoden zur Herstellung von C/Si-Kompositen ist die chemische Gasphasenabscheidung (*chemical vapor deposition*, CVD). In dieser Arbeit kommt sie zur nicht-katalytischen Abscheidung von Silicium auf Kohlenstoffsubstraten sowie zur katalytischen Herstellung von Silicium- und Kohlenstoffnanostrukturen zum Einsatz.

2.4.1. CVD-Synthese von Silicium

Bei der chemischen Gasphasenabscheidung wird ein Feststoff aus gasförmigen Edukten, den sogenannten Precursoren, in einer chemischen Reaktion erzeugt und auf einem Substrat abgeschieden. Die Abläufe des CVD-Prozesses sind schematisch in Abbildung 2.15 dargestellt.

Die Edukte werden über einen Gasstrom in den Reaktionsraum eingebracht (1). Dort kann es, bevorzugt bei hohen Temperaturen, in einer homogenen Reaktion zur Bildung feinsten Partikel kommen (2). Damit eine heterogene Reaktion auf der Substratoberfläche stattfinden kann, müssen die Edukte zunächst durch die laminare Grenzschicht dorthin diffundieren (3) und chemisch bzw. physikalisch adsorbiert werden (4), bevor sie zu ihrem jeweiligen Reaktionspartner diffundieren (5) und sich umsetzen (6). Das Reaktionsprodukt kann auf der Oberfläche diffundieren und sich in das Kristallgitter einbauen (7). Gasförmige Nebenprodukte desorbieren von der Oberfläche und verlassen den Reaktionsraum mit dem Gasstrom (8). Der langsamste Prozessschritt bestimmt die Geschwindigkeit der Abscheidung.

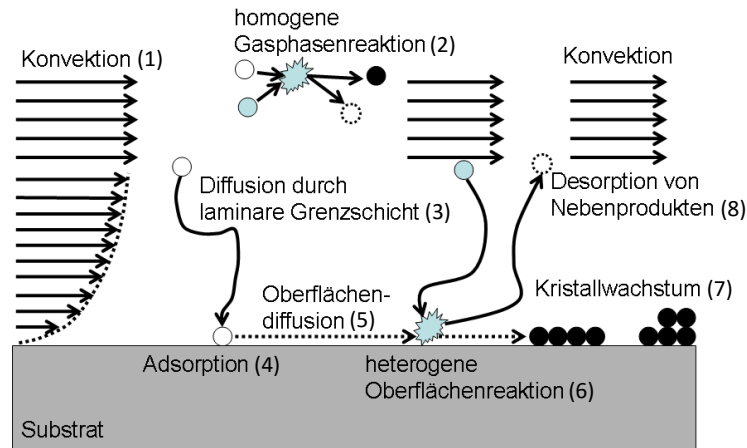


Abbildung 2.15.: Schematische Darstellung der Abläufe während der chemischen Gasphasenabscheidung, nach [68]

Silicium kristallisiert in der Diamantstruktur des kubischen Systems. Sofern ein uneingeschränktes Kristallwachstum möglich ist, findet es bevorzugt in $\langle 111 \rangle$ -Richtung statt, da die Wachstumsgeschwindigkeit der (111)-Ebenen geringer ist im Vergleich zu den anderen Kristallorientierungen [69]. Dies hängt mit der höheren Packungsdichte der Atome in der (111)-Ebenen zusammen und führt meist zur Ausbildung großflächig facettierter Siliciumkristalle [69].

Zur Abscheidung von Silicium mittels CVD kommen meist Silan oder Chlorsilane als Precursoren zum Einsatz [37]. In dieser Arbeit wird Trichlorsilan (TCS, SiCl_3H) verwendet, das sich unter Abspaltung von Chlorwasserstoff (HCl) gemäß folgender Gesamtreaktionsgleichung zersetzt:



Im Gegensatz zu Silan (SiH_4) ist die Zersetzung von TCS teilweise reversibel, was thermodynamische Berechnungen belegen [70], und benötigt höhere Temperaturen (typischerweise $> 1000^\circ\text{C}$ bei Atmosphärendruck [37]). Der Energieeintrag zur Aktivierung der chemischen Reaktion kann beispielsweise thermisch oder auch durch Plasmaaktivierung (PE-CVD, *plasma enhanced CVD*) erfolgen [68]. Im Rahmen dieser Arbeit wird für die Siliciumabscheidung mittels PE-CVD eine Mikrowellenquelle zur Zündung und Aufrechterhaltung des Plasmas verwendet. Dabei kann zusätzlich zur Plasmaaktivierung eine Mikrowellenerwärmung des Substrats auftreten [71].

Es wurde gezeigt, dass PE-CVD-Prozesse auch zur Beschichtung partikulärer Substrate in einem Wirbelschichtverfahren anwendbar sind [72] [73]. Von besonderer Bedeutung ist dabei die Fluidisierbarkeit des Substrats im Gasstrom, die unter anderem von den Partikeleigenschaften wie Dichte, Größenverteilung, Schüttdichte und Aspektverhältnis abhängt [74] [73].

2.4.2. Katalytische CVD von Kohlenstoff- und Siliciumnanostrukturen

Nanostrukturen mit hohem Aspektverhältnis wie Kohlenstoffnanofasern oder -nanoröhrchen (*carbon nanofibers*, *CNF*, bzw. *nanotubes*, *CNT*.) und Siliciumnanodrähte (*silicon nanowires*) werden häufig mittels katalytischer CVD erzeugt. Eine der am häufigsten eingesetzten Methoden zur Abscheidung von Siliciumnanodrähten folgt dem VLS-Mechanismus (vom Englischen: *vapor - liquid - solid*) [75] [54]. Wie in Abbildung 2.16 skizziert, zersetzt sich dabei ein gasförmiges Si-haltiges Precursormolekül an der Oberfläche eines flüssigen Katalysatortropfens (1). Das Si wird vom Katalysator aufgenommen bis es zur Übersättigung kommt (2) und sich Silicium als Feststoff in

Form eines nadelförmigen Kristalls in Richtung des Substrats ausscheidet (3). Eine Abwandlung dieses Mechanismus stellt der VSS-Prozess (*vapor - solid - solid*) dar, bei dem der Katalysator in fester Form vorliegt und eine Festkörperdiffusion stattfindet.

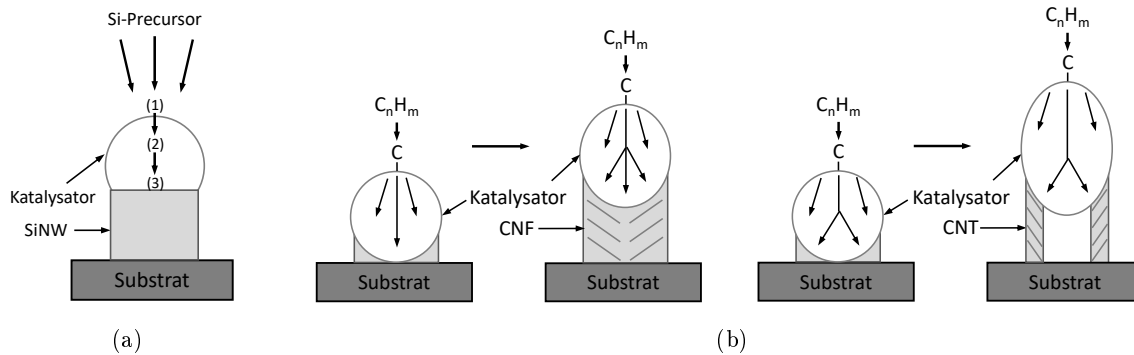


Abbildung 2.16.: Schematische Darstellung a) des VLS- bzw. VSS-Mechanismus zur Abscheidung von Siliciumnanodrähten, nach [76], b) des katalytischen Wachstums von Kohlenstoffnanofasern (CNF, links) bzw. -nanotubes (CNT, rechts), nach [77]

Es ist bekannt, dass eine Reihe von Materialien das Wachstum von Siliciumnanowires (SiNW) katalysieren [75]. Insbesondere Metalle mit geringen Eutektikumtemperaturen wie Gold (363°C mit 19 % Si) sind besonders geeignet als Katalysatoren für den VLS-Mechanismus. In dieser Arbeit wurde Eisen als Katalysator eingesetzt, das mehrere Eutektika bei verschiedenen Siliciummanteilen aufweist, die alle im Bereich von ca. 1200°C liegen. Unterhalb dieser Temperatur bilden Fe und Si feste Eisensilicidphasen und das SiNW-Wachstum verläuft über den VSS-Mechanismus.

Während mittels VSS abgeschiedene SiNW meist eine defektbehaftete Kristallstruktur aufweisen, sind mittels VLS erzeugte SiNW überwiegend monokristallin und weisen einen sechseckigen Querschnitt auf [75]. Ihr Durchmesser kann sich über mehrere Größenordnungen erstrecken und zwischen wenigen nm und mehreren hundert μm betragen [75]. Aufgrund der hohen Agglomerationsneigung des Katalysators bei CVD-Prozessen mit Temperaturen $> 700^\circ\text{C}$ (Ostwald-Reifung) liegt der Durchmesser der unter diesen Bedingungen erzeugten Siliciumdrähte meist eher im μm - als im nm-Bereich [75]. Das Wachstum erfolgt bevorzugt in $\langle 111 \rangle$ -Orientierung [75] und verläuft tendenziell in Richtung höherer Temperaturen. Wenn Temperaturgradienten auftreten, können daher abgelenkte Strukturen entstehen [54].

Ein weiterer Mechanismus zur Abscheidung von SiNW beruht auf der Verdampfung von Siliciummonoxid (SiO). Dabei sublimiert SiO bei Temperaturen $> 1100^\circ\text{C}$ und disproportioniert in einer kälteren Zone (ca. $900 - 1000^\circ\text{C}$). Die resultierenden SiNW sind von einer dicken SiO_x -Schicht (x ca. 1,5 - 2) umgeben und weisen eine Vorzugsorientierung in $\langle 111 \rangle$ - und $\langle 112 \rangle$ -Richtung auf [75]. Für den Ablauf dieses Mechanismus ist ein Katalysator nicht zwingend erforderlich. Die Abscheidung verläuft vermutlich über eine flüssige SiO_x -Phase an der Nanodrahtspitze [75]. Desweiteren hat sich gezeigt, dass die Anwesenheit von SiO_2 auch das SiNW-Wachstum beim VLS-Prozess fördern kann (*oxide assisted growth*) [75]. Manche Arbeiten berichten auch von einem „selbstkatalytischen“ (*self-catalytic*) VLS-Mechanismus, der unter geeigneten Bedingungen ein Wachstum von SiNW ausgehend von Nukleationskeimen des abzuscheidenden Materials ermöglicht [78] [79].

Die katalytische Abscheidung von Kohlenstoffnanofasern ist vergleichbar mit der von SiNW und beruht auf dem Einsatz von Metallen, die Kohlenstoff lösen oder Metallcarbide bilden können wie Eisen, Cobalt oder Nickel [77]. Als Kohlenstoffquellen kommen typischerweise Methan, Kohlenstoffmonoxid (CO), Synthesegas (H_2/CO), Ethin (C_2H_2) oder Ethen (C_2H_4) zum Einsatz

2. Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

[77]. Die Temperaturen des CVD-Prozesses liegen üblicherweise im Bereich von 430 °C - 930 °C [77], daher ist davon auszugehen, dass der Katalysator im festen Zustand vorliegt [80]. Wenn eine starke Interaktion zwischen Katalysator und Substrat vorliegt, verbleibt der Katalysator auf dem Substrat und schiebt die Faser vor sich her (*base growth mechanism*) [80]. Andernfalls bildet er die Spitze der Nanofaser (*tip growth mechanism*) [80]. Die Dicke der Kohlenstoffnanofasern hängt von der Partikelgröße des Katalysators ab [77].

Abbildung 2.16 b zeigt schematisch den Unterschied zwischen der Ausbildung „voller“ (links) und hohler (rechts) Kohlenstoffnanofasern. Letztere werden auch als Kohlenstoffnanotubes bezeichnet und entstehen bei höheren Temperaturen [77]. Bei der Abscheidung von CNT beginnt die Nukleation der festen Kohlenstoffphase, bevor die Diffusion des Kohlenstoffs die komplette Grenzfläche zwischen Katalysator und Substrat erreicht hat. Aus geometrischen Gründen bilden sich hohle Fasern mit parallelen Wänden [77].

3. Experimentelle Durchführung

3.1. Ausgangs- und Substratmaterialien

Im Folgenden werden die verwendeten Ausgangsmaterialien, ihre Eigenschaften und Funktionen beschrieben. Einige dienten als Substratwerkstoffe zur Herstellung von C/Si-Kompositen, andere wurden als Aktivmaterialien zur Herstellung von Filmelektroden eingesetzt (s. 3.1.1 und 3.1.2). Weitere Materialien, die als Hilfsstoffe oder Funktionswerkstoffe zur Herstellung und Funktionalisierung von Elektroden sowie zu deren elektrochemischer Untersuchung benötigt wurden, sind in 3.1.3 aufgeführt.

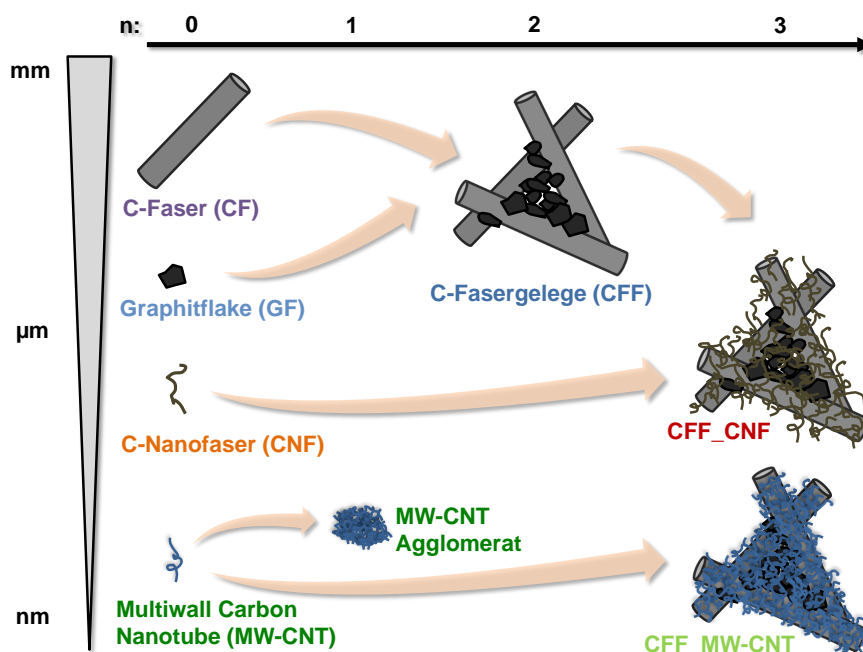


Abbildung 3.1.: Schematische Übersicht über Kohlenstoff-Substratmaterialien, die Größenverhältnisse der Einzelkomponenten (C-Faser, Graphitflake, C-Nanofaser, Multiwall Carbon Nanotube), den hierarchischen Aufbau und die hierarchische Ordnung n der Substratvarianten

Einen Überblick über die Art und die im weiteren Verlauf der Arbeit verwendete Nomenklatur von Kohlenstoffmaterialien, die als Substratwerkstoffe bzw. -bestandteile zum Einsatz kamen, gibt Abbildung 3.1. Die Einzelelemente (C-Faser, Graphitflake, C-Nanofaser, Multiwall Carbon Nanotube) sind in der Grafik von oben nach unten nach abnehmender Größe eingezeichnet. In horizontaler Richtung ist die hierarchische Ordnung n angegeben. Der hierarchische Aufbau der Materialien wird durch Pfeile symbolisiert.

3. Experimentelle Durchführung

3.1.1. Partikuläre Substrat- und Aktivmaterialien

Als Substrat- und Aktivmaterialien wurden verschiedene kommerziell erhältliche partikuläre Materialien verwendet, deren Herstellerangaben in Tabelle 3.1 zusammengefasst sind. REM-Aufnahmen sind in Abbildung 3.2 bis Abbildung 3.5 gezeigt.

Tabelle 3.1.: Beschreibung und Herstellerangaben der verwendeten kommerziellen partikulären Substrat- und Aktivmaterialien

Material (Abk.)	Handelsname, Hersteller	Eigenschaften
Kohlenstofffaser (CF)	Sigrafil® C25 M250 UNS, SGL Carbon	PAN-basiert, amorph, Kohlenstoffgehalt > 95 %, ohne Schlichte, Schüttdichte ρ_S : 230 kg/m ³ , mittlerer Faser-Ø \bar{d} : 7,5 µm, mittlere Faserlänge \bar{l} : 135 µm
Graphitflake (GF)	MAGD, Hitachi Chemical	synthetischer Graphit, Aschegehalt: 0,02 %, Schüttdichte ρ_S : 680 kg/m ³ , mittlere Partikelgröße d_p : 21 µm
<i>Multiwall Carbon Nanotube</i> (MW-CNT)	Baytubes® C 150 HP, Bayer MaterialScience	hergestellt mittels katalytischer CVD, Kohlenstoffgehalt > 99 %, Schüttdichte ρ_S : 140 - 230 kg/m ³ , Agglomeratgröße: 0,1 - 1 mm, CNT-Ø außen: 5 - 20 nm, CNT-Ø innen: 2 - 6 nm, Wandanzahl: 3 - 15, CNT-Länge \bar{l} : 1 - > 10 µm
Siliciumpulver (Si)	Silicon powder 45599, Alfa Aesar	plasmasynthetisiert, kristallin, Reinheit: > 99 %, mittlere Partikelgröße d_p : ≤ 50 nm

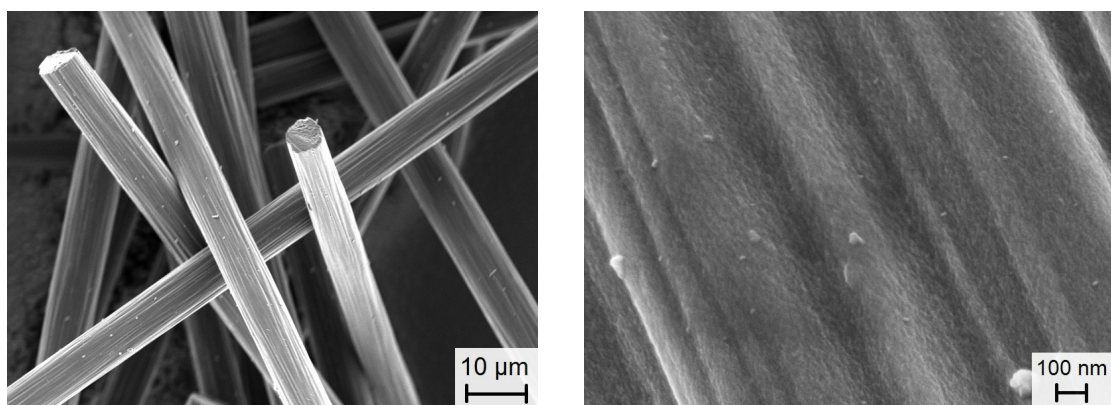


Abbildung 3.2.: REM-Aufnahmen von Kohlenstofffasern (CF)

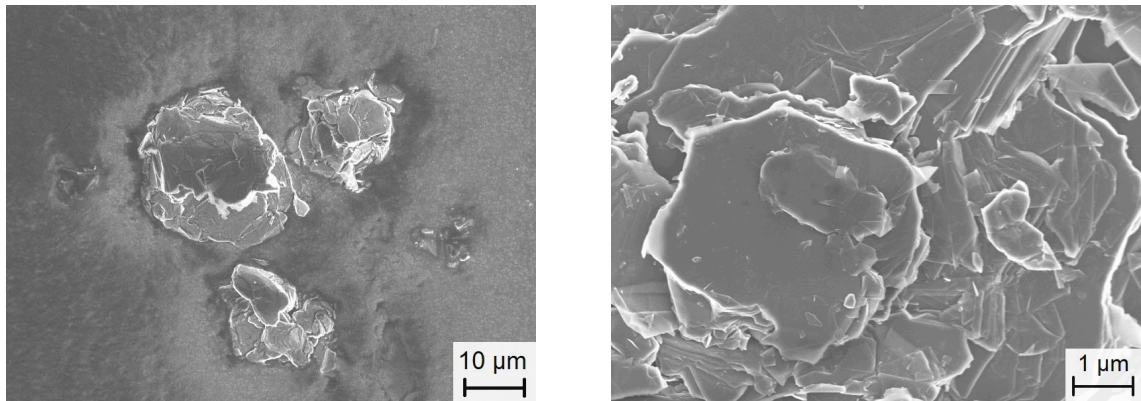


Abbildung 3.3.: REM-Aufnahmen von agglomerierten Graphitflakes (GF)

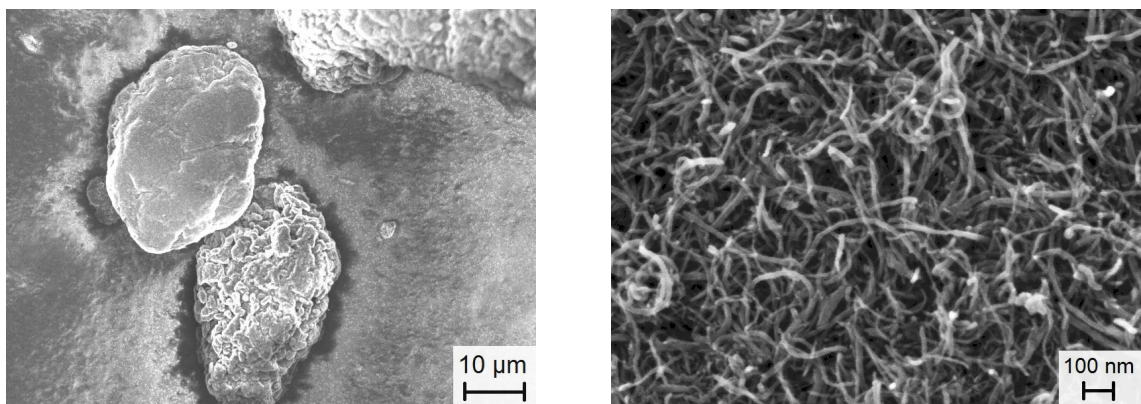


Abbildung 3.4.: REM-Aufnahmen von mittels Säurebehandlung gereinigten *Multiwall Carbon Nanotubes* (MW-CNT): Agglomerat links, einzelne MW-CNT rechts

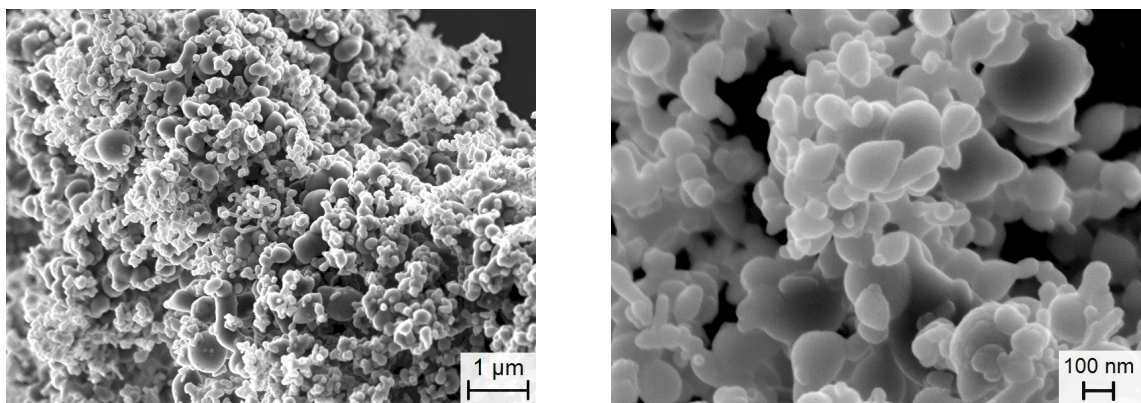


Abbildung 3.5.: REM-Aufnahmen des verwendeten Siliciumpulvers (Si)

Die in den Datenblättern angegebenen Agglomerat- und Partikelgrößen konnten durch eigene REM-Untersuchungen bestätigt werden. Bei der vom Hersteller angegebenen mittleren Partikelgröße ($d_p \leq 50$ nm) des Siliciumpulvers handelt es sich um die Primärkristallitgröße, was eigene XRD-Analysen ergeben haben (vgl. Tabelle A.3, S. 145). Die mittels REM erkennbare Partikel-

3. Experimentelle Durchführung

größe (Sekundärpartikel)¹ liegt im Bereich von ca. 50 - 250 nm. Die Einzelpartikel liegen zudem stark agglomeriert vor (vgl. Abbildung 3.5).

Amorphe Kohlenstofffasern (CF) und Agglomerate von mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhrchen (*Multiwall Carbon Nanotubes*, MW-CNT) dienen als partikuläre Substrate zur Gasphasenabscheidung von Silicium (s. 3.2.1). Zur Entfernung von Katalysatorrückständen wurden MW-CNT-Agglomerate im Extraktionsverfahren nach SOXHLET mit 20 %-iger HCl gereinigt und mit Natronlauge neutralisiert. Neben Si-beschichteten CF und MW-CNT wurden auch Mischungen aus Kohlenstofffasern, Graphitflakes und Siliciumpulver als Aktivmaterialien in binderbasierten Filmelektroden verarbeitet. Unbeschichtete MW-CNT wurden ebenso wie Kohlenstoffnanofasern (CNF) zudem zur Modifikation der hierarchischen Struktur von selbsttragenden Kohlenstoffsubstraten eingesetzt (s. 3.1.2). Bei den verwendeten Kohlenstoffnanofasern handelt es sich nicht um kommerziell erhältliches Material. Diese CNF wurden, wie in 3.1.2 beschrieben, *in situ* auf dem Substrat erzeugt.

Wie aus Abbildung 3.1 für die Kohlenstoffsubstrate hervorgeht, besitzen die partikulären Ausgangsmaterialien (CF, GF, einzelne MW-CNT, CNF, Si) keine hierarchische Struktur ($n = 0$), da sich die jeweiligen Gesamtaggregate direkt aus ihrem atomaren Aufbau ergeben und sie keine weiteren Strukturelemente enthalten. Agglomerate aus MW-CNT hingegen stellen eine mechanisch stabile und elektrisch leitfähige Überstruktur einzelner MW-CNT dar und können somit als Materialien mit hierarchischer Struktur 1. Ordnung angesehen werden.

3.1.2. Selbsttragende Substrate und Modifikation ihrer hierarchischen Struktur

Als selbsttragendes Grundsubstrat wurde das kommerziell erhältliche Kohlenstoffasergelege (*carbon fiber fabric*, CFF) Sigracet® GDL 10 AA von SGL Carbon verwendet. Dabei handelt es sich um ein wasserstrahlverfestigtes und hochtemperaturbehandeltes Vlies, das aus regellos angeordneten (*nonwoven*) PAN-basierten Endlosfasern und Graphitflakes besteht. Das Material findet in erster Linie Anwendung als makroporöses Substrat, das meist zur Hydrophobierung mit PTFE imprägniert wird und versehen mit zusätzlicher mikroporöser Schicht (*multiporous layer*, MPL) als Gasdiffusionsmedium in Niedertemperaturbrennstoffzellen zum Einsatz kommt. Tabelle 3.2 gibt einen Überblick über die vom Hersteller angegebenen Materialeigenschaften. Die Morphologie des Materials zeigen REM-Aufnahmen in Abbildung 3.6. Beim Vergleich mit den in 3.1.1 beschriebenen partikulären Ausgangsmaterialien wird die Ähnlichkeit der Fasern mit Sigrafil® C25 M250 UNS (vgl. Abbildung 3.2) hinsichtlich Faserdurchmesser und Oberflächenbeschaffen sowie der Graphitflakes mit MAGD (vgl. Abbildung 3.3) hinsichtlich Partikelgröße und Aspektverhältnis deutlich.

Wie in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt, kann das verwendete Kohlenstoffasergelege als Material hierarchischer Struktur 2. Ordnung aufgefasst werden. Vergleichbar mit MW-CNT-Agglomeraten stellt das Fasergelege eine aus Kohlenstofffasern aufgebaute Überstruktur dar. Durch die 3-dimensionale Verschlaufung der Kohlenstofffasern entsteht eine selbsttragende Struktur, deren geometrische Ausdehnung die der einzelnen Fasern um ein Vielfaches übersteigen kann und somit ein elektrisch leitfähiges Netzwerk ergibt. Die im Kohlenstoffasergelege enthaltenen und durch pyrolysiertes Harz angebundenen Graphitflakes erweitern die hierarchische Struktur um einen zusätzlichen Baustein. Durch ihre geringeren Abmessungen im Vergleich zu Faserdurchmesser und insbesondere Faserlänge überbrücken sie in der Nähe der Faserkreuzungen teilweise den Porenraum und verstärken somit die elektrisch leitfähige 3-dimensionale Netzwerkstruktur.

Zur Erweiterung der hierarchischen Struktur des selbsttragenden Ausgangsmaterials wurden MW-CNT bzw. CNF als zusätzliche nanoskalige Komponenten in das Kohlenstoffasergelege

¹ Im Folgenden ist mit Partikelgröße immer die mikroskopisch erkennbare Größe einzelner Objekte gemeint, sofern nicht explizit die Bezeichnung Primärkristallitgröße verwendet wird.

Tabelle 3.2.: Beschreibung und Herstellerangaben des als selbsttragendes Grundsubstrat verwendeten Kohlenstofffasergeleges

Material (Abk.)	Handelsname, Hersteller	Eigenschaften
Kohlenstoff- fasergelege (CFF)	Sigracet® GDL 10 AA, SGL Carbon	ohne PTFE und MPL, Aschegehalt $< 0,25\%$, mittleres Flächengewicht: $85 \pm 15 \text{ g/m}^2$, mittlere Dicke \bar{D} (Last): $355 \pm 60 \mu\text{m}$ (5 psi) / $265 \pm 60 \mu\text{m}$ (1 MPa) / $220 \pm 60 \mu\text{m}$ (2 MPa), Kompressibilität (1 MPa): ca. 25 %, spezifischer elektrischer Durchtrittswiderstand (<i>through-plane resistivity</i>): $< 6 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$

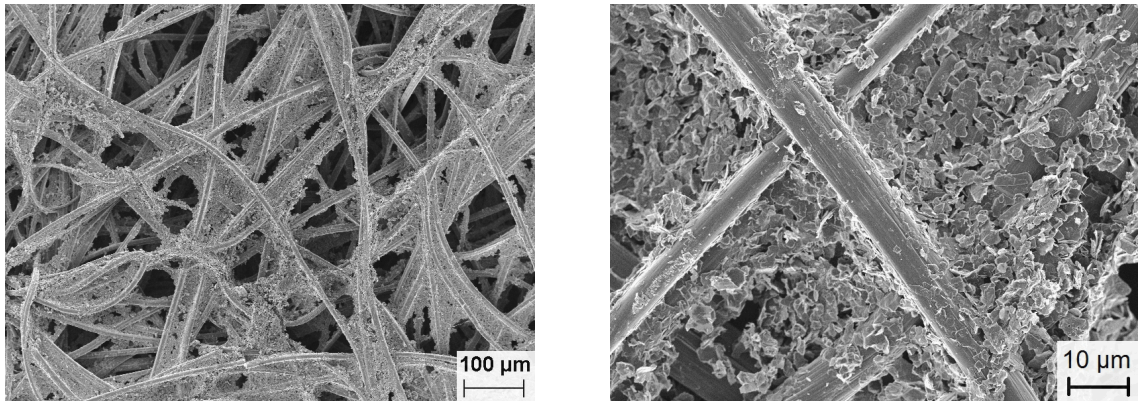


Abbildung 3.6.: REM-Aufnahmen von Kohlenstofffasergelege (CFF)

eingbracht (vgl. Abbildung 3.1). Wie Abbildung 3.7 schematisch zeigt, kamen zur Einbringung von MW-CNT sowohl eine mechanische als auch eine thermochemische Verfahrensvariante zum Einsatz. CNF wurden mittels katalytischer CVD *in situ* auf dem Kohlefasersubstrat erzeugt.

CFF_MW-CNT Bei der mechanischen Route (s. Abbildung 3.7 a) wurden bis zu 0,02 Gew.% MW-CNT-Agglomerate zunächst in einer Lösemittelmischung aus Dimethylformamid (DMF) und 5 - 10 Gew.% Pentandiol mittels Ultraschallsonotrode oder Ultraschallbad dispergiert. DMF ist als geeignetes Lösungsmittel zur Dispersion von CNT bekannt [81]. Pentandiol wurde zur Erhöhung der Viskosität hinzugegeben. Die MW-CNT/DMF-Dispersion wurde durch einen Büchnertrichter mit angeschlossener Wasserstrahlpumpe vakuumfiltriert, wobei Proben aus Kohlenstofffasergelege mit 4 bzw. 5,5 cm Durchmesser als Filtermedium dienten. Abhängig vom gewünschten MW-CNT-Gehalt wurde die Vakuuminfiltration mit der filtrierten Dispersion bis zu 20 mal wiederholt. Die Entfernung der Lösungsmittel erfolgte in einem Rohrofen bei $\geq 275^\circ\text{C}$ in Argonatmosphäre mit einer Verweilzeit von 2 h.

CFF_MW-CNT/C Im Gegensatz zur mechanischen Route, bei der MW-CNT nur durch physikalische Wechselwirkung mit dem Kohlenstofffasergelege verbunden sind, wurde beim thermochemischen Verfahren (s. Abbildung 3.7 b) Polyacrylnitril (PAN) als Precursor für amorphen Kohlenstoff eingesetzt. Dieser wirkt als Binder bzw. „Haftvermittler“ zwischen MW-CNT und

3. Experimentelle Durchführung

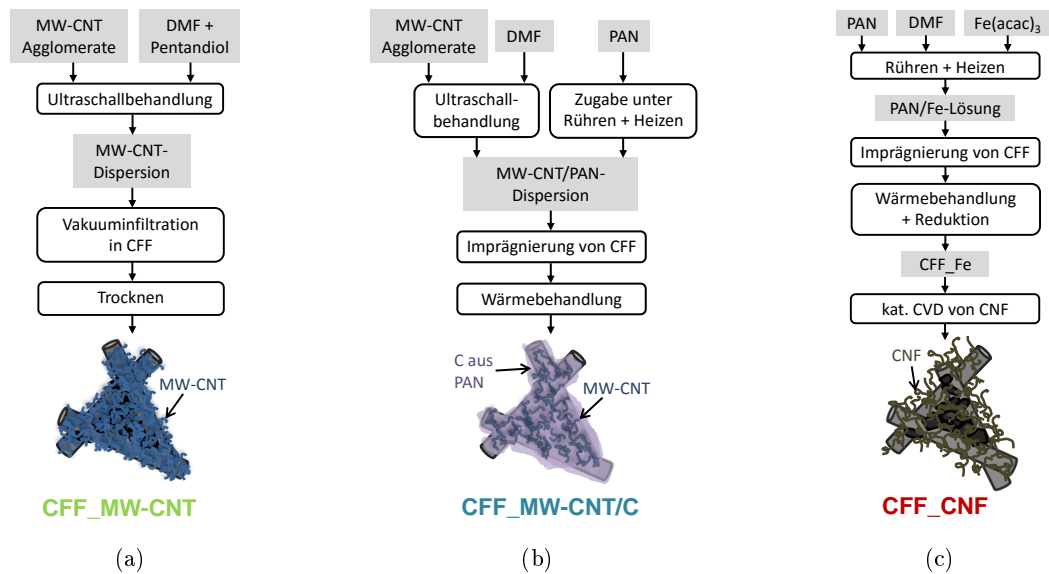


Abbildung 3.7.: Schematische Übersicht der Verfahrensrouten zur Modifikation der hierarchischen Struktur von Kohlenstoffasergelegen: a) mechanische Einbringung von MW-CNT, b) thermochemische Einbringung von MW-CNT, c) katalytische Abscheidung von CNF

dem Substrat, da er chemische Bindungen mit beiden Komponenten eingehen kann. Mittels Ultraschallbehandlung wurde 1 Gew% MW-CNT-Agglomerate in DMF dispergiert. DMF wurde wegen seiner hohen Löslichkeit für PAN als Lösungsmittel eingesetzt. Zu der auf 60 °C geheizten MW-CNT/DMF-Dispersion wurde pulverförmiges PAN bis zu einem Massenanteil von 12,5 % unter Rühren schrittweise hinzugegeben. Nach vollständiger Homogenisierung der Suspension wurden ca. 5x5 cm große Proben aus Kohlenstoffasergelege horizontal in ein mit der MW-CNT/PAN/DMF-Mischung gefülltes Gefäß getaucht und einmal gewendet, so dass sie innerhalb der Verweilzeit von 6 - 8 min komplett mit der Polymermischung imprägniert wurden. Nach dem Abtropfen überschüssiger Suspension wurden die Proben 2 h lang bei Raumtemperatur getrocknet. Es folgte eine oxidative Stabilisierung in einem Trockenschrank mit programmierbarer Temperaturregelung (Memmert) bei Umluftbetrieb. Das Heizprofil umfasste Haltzeiten bei 80 °C (3 h), 150 °C (30 min) und 250 °C (3 h). Die Heizraten zwischen den Zieltemperaturen betrugen 1 - 3 K/min. Die anschließende Carbonisierung fand in einem Rohrofen im Stickstoffstrom statt. Die Heizrate betrug 5 K/min, die Verweilzeiten bei 600 °C und 1100 °C jeweils 30 min.

CFF_CNf Zur katalytischen Abscheidung von Kohlenstoffnanofasern (s. Abbildung 3.7 c) wurde das Kohlenstoffasersubstrat zunächst mit Eisen als Katalysator versehen. Dazu wurde Eisenacetylacetonat ($\text{Fe}(\text{acac})_3$) als Katalysatorprecursor in DMF gelöst. Die Lösung wurde unter Refluxbedingungen auf 100 °C erhitzt und gerührt. Pulverförmiges PAN wurde schrittweise zudosiert, bis das Massenverhältnis von $\text{Fe}(\text{acac})_3$ und PAN 3:7 betrug und der DMF-Gehalt bei 87 Gew.% lag. Die homogenisierte Polymerlösung war zähflüssig, aber noch fließfähig. CFF-Proben mit geometrischen Flächenabmessungen von maximal 15 cm x 30 cm wurden analog zum Imprägnierungsvorgang bei der thermochemischen Route mit der Fe-haltigen Polymerlösung beschichtet. Um überschüssige PAN/Fe-Lösung zu entfernen, wurden die Proben mit Hilfe eines Walzenstuhls kalandriert. Die nachfolgende oxidative Stabilisierung erfolgte unter gleichen Bedingungen wie bei der Behandlung MW-CNT/PAN-imprägnierter Proben. Daran schloss sich ein zweistufiger Prozess zur Wärmebehandlung unter Luftausschluss an. Eine Behandlung der

Proben in Ar/H₂-Atmosphäre (95/5 Vol.%) bei 500 °C für 3 h diente der Reduktion von Fe(III) zu elementarem Eisen. Zur Carbonisierung der Proben erfolgte ein Gaswechsel zu Ar bzw. N₂ und eine Temperaturerhöhung auf 1100 °C mit anschließender Haltezeit von 1 h. Zur Behandlung kleiner Chargen (1 - 2 Proben, max. Breite: 7,5 cm) kam ein horizontaler Rohrofen mit dicht gesintertem Al₂O₃-Rohr (Thermal Technology) zum Einsatz, in dem am Ofeneinlass als Sauerstoffgetter ein Probenschiffchen mit Titanpulver platziert und ein Weichfilz aus Kohlenstoff senkrecht zur Strömungsrichtung eingesetzt wurden. Größere Chargen wurden in einem elektrisch beheizten und mit porösem Al₂O₃-Isoliermaterial ausgekleideten Kammerofen (Eigenbau LSWV) behandelt. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird die Bezeichnung CFF_Fe für mit Fe-Katalysator funktionalisierte Kohlefasergelege verwendet.

Die chemische Gasphasenabscheidung zur Aufbringung von CNF auf das Kohlenstoffasergelege wurde in vertikal angeordneten und von oben nach unten durchströmten Reaktoren bei Atmosphärendruck durchgeführt. Als Precursorgas diente Ethen (C₂H₄), dessen Volumenanteil am Gasgemisch mit Ar/H₂ (95/5 Vol.%) zwischen 3 und 30 % variiert wurde. Die Probe war horizontal angeordnet, so dass sie vom Gas durchströmt wurde. Zur Versuchsdurchführung kamen verschiedene Reaktortypen zum Einsatz, die sich in ihrer Geometrie und der Art der Beheizung unterschieden. Zur Beschichtung mittels thermischer CVD wurde einerseits ein vertikal angeordneter Rohrofen (Thermolyne) verwendet. Der Innendurchmesser des Quarzglasreaktorrohrs begrenzte den Probendurchmesser auf 34 mm. Die Probe war auf der Stirnfläche eines zweiten Quarzrohrs kleineren Durchmessers gelagert, dessen Länge so gewählt war, dass die Probe in der Ofenmitte platziert werden konnte. Andererseits konnten Proben mit einem Durchmesser von bis zu 100 mm in einem resistiv beheizten Kammerofen mit Graphitaukleidung (Eigenbau LSWV) beschichtet werden. Innerhalb der Graphitkammer wurden mehrere Quarzzyylinder (Innen-Ø: 100 mm, Wandstärke: 5 mm) bündig und mit Boden und Decke der Kammer abschließend aufeinander gestellt, so dass die Probe bzw. ein unbehandeltes Kohlefasergelege, das als Unterlage für kleinere Proben diente, dazwischen platziert werden konnte. Der Gasstrom wurde dadurch überwiegend innerhalb der Quarzzyylinder geführt, die somit den eigentlichen Reaktorraum darstellten. Die im Kammerofen beschichteten und in dieser Dissertation untersuchten Proben wurden von HEIKE OEHLER im Rahmen ihrer Diplomarbeit hergestellt [82]. Der Versuchsaufbau ist in ihrer Arbeit näher beschrieben [82, S. 42-44]. Die Versuche mit thermischer CVD sowohl im Röhren- als auch im Kammerofen wurden bei 700 °C durchgeführt. Die Beschichtungszeiten betrugen zwischen 30 min und 2 h.

Die thermische CVD bietet den Vorteil einer einfachen Kontrollierbarkeit der Prozesstemperatur. Daher wurde dieses Verfahren gewählt, um Proben mit unterschiedlichen Beladungen an CNF herzustellen. An diesen Proben wurde der Einfluss der durch die CNF-Einbringung veränderten hierarchischen Struktur von selbsttragenden Kohlenstoffsubstraten auf deren physikalische Eigenschaften untersucht. Zur Herstellung von Substraten, die zu selbsttragenden C/Si-Kompositen verarbeitet wurden, kam hingegen überwiegend Mikrowellenplasma unterstützte CVD (PE-CVD) zum Einsatz. Dazu wurde der in Abbildung 3.9 auf Seite 44 skizzierte Aufbau mit Monomodereaktor eingesetzt. Der Probendurchmesser betrug entsprechend dem Innendurchmesser des Quarzglasreaktorrohrs 40 mm. Die Probe wurde mit Hilfe eines Quarzrohrs kleineren Durchmessers bzw. mit einem Abstandshalter aus Al₂O₃ und Glasfritte an der gewünschten Position innerhalb des Mikrowellenresonators platziert. Die Versuche wurden bei Atmosphärendruck und einer Mikrowellenleistung zwischen 400 und 800 W durchgeführt. Die Beschichtungszeiten waren mit 1 - 5 min deutlich kürzer als bei den Versuchen mit konventioneller thermischer Beheizung.

3. Experimentelle Durchführung

3.1.3. Weitere eingesetzte Materialien

Neben den in 3.1.1 und 3.1.2 beschriebenen Ausgangsmaterialien, die als Substrat- und/oder Aktivmaterialien eingesetzt wurden, kamen weitere Materialien zum Einsatz mit dem Ziel der Strukturmodifikation und Funktionalisierung, zur Herstellung von C/Si-Kompositen, zur Verarbeitung von Filmelektroden und zur Herstellung elektrochemischer Testzellen zum Einsatz. Tabelle 3.3 listet die dabei verwendeten Substanzen und Funktionswerkstoffe auf und gibt einen Überblick über ihren Einsatzzweck.

Tabelle 3.3.: Liste weiterer verwendeter Substanzen und Funktionswerkstoffe

Bezeichnung (Abk.), chem. Formel	Lieferant, Stoffeigenschaften	Einsatzzweck
Argon (Ar)	Rießner Gase, Reinheit 4.8	CVD
Argon-Wasserstoff 95/5 Vol.% (Ar/H ₂)	Rießner Gase, Reinheit 4.8	CVD
N,N-Dimethylformamid (DMF), (CH ₃) ₂ NCOH	VWR, Prolabo [®] , ≥ 99,8 %	Lösungsmittel
destilliertes Wasser, H ₂ O	-	Lösungsmittel
Ethen, C ₂ H ₄	Rießner Gase	CVD
Eisen(III)-acetylacetonat (Fe(acac) ₃), Fe(C ₅ H ₇ O ₂) ₃	Sigma Aldrich, purum, ≥ 97 %, mp: 180 - 182 °C, ρ : 5,249 g/ml (25 °C)	Katalysator-precursor
Glasfaservlies GF/C	Whatman, Glass Microfibre filters	Separator
Kupferfolie, Cu	Sigma Aldrich: 99,98 %, Dicke 0,025 mm; Schlenk	Stromkollektor
Lithiumfolie, Li	Chempur, 99,8 %, Dicke 0,5 mm Alfa Aesar	Gegen-/Referenzelektrode
Lithiumacrylat, C ₃ H ₃ LiO ₂	ABCR	Oberflächen-funktionalisierung
Lithiumcarbonat, Li ₂ CO ₃	Alfa Aesar, 99 %	Oberflächen-funktionalisierung
Selectilyte TM LP 30	Merck / BASF 1M Lithiumhexafluorophosphat (LiPF ₆) in Ethylencarbonat (EC, C ₂ H ₄ O ₃) : Dimethylcarbonat (DMC, C ₃ H ₆ O ₃) 1:1	Elektrolyt
Leitruß (<i>carbon black</i> , CB), C	DENKA - Denki Kagaku Kogyo KK, Denka black non-compressed, ca. 65 m ² /g ⁽¹⁾ Cabot, Vulcan [®] XC72R, ca. 220 m ² /g ⁽¹⁾	Leitadditiv
1,5-Pentandiol, C ₅ H ₁₂ O ₂	Sigma Aldrich, purum, ≥ 97 %, Siedepunkt: 242 °C	Lösungsmittel
Polyacrylnitril (PAN), (C ₃ H ₃ N) _n	Sigma Aldrich, Mw ~ 150.000, ρ : 1,184 g/ml (25 °C), Tg: 85 °C	Binder, C-Precursor
Polyacrylsäure (PAA), (C ₃ H ₄ O ₂) _n	Sigma Aldrich, Mw ~ 450.000	Binder
Polyvinylidenfluorid (PVDF), C ₂ H ₂ F ₂	Sigma Aldrich, Mw ~ 534.000, ρ : 1,74 g/ml, Tg: -38 °C, mp: 165 °C	Binder
D(+)-Saccharose, C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	Carl Roth, ≥ 97 %, p. a.	C-Precursor, Oberflächen-funktionalisierung
Trichlorsilan (TCS), HSiCl ₃	Sigma Aldrich, 99 %	Si-Precursor, CVD

⁽¹⁾eigene Messung (BET)

3.2. Herstellung von C/Si-Kompositen

C/Si-Komposite wurden hergestellt, indem Silicium mittels Mikrowellenplasma unterstützter CVD (PE-CVD) auf den zuvor beschriebenen Kohlenstoffsubstraten abgeschieden wurde. Die Beschichtung partikulärer und selbsttragender Substrate erfolgte bei unterschiedlicher Betriebsführung und wird im Folgenden näher beschrieben.

Ein Übersichtsschema, das alle mittels PE-CVD hergestellten C/Si-Kompositmaterialvarianten umfasst, folgt im Ergebnisteil (vgl. Abbildung 4.11). An dieser Stelle sei nur darauf hingewiesen, dass zur Kennzeichnung einer C/Si-Kompositvariante die Nomenklatur des jeweiligen Substratmaterials um den Zusatz /Si erweitert wird.

3.2.1. Partikuläre C/Si-Komposite

Die chemische Gasphasenabscheidung von Silicium auf partikulären Kohlenstoffsubstraten (CF, MW-CNT) erfolgte in einem mikrowellenunterstützten Wirbelschichtprozess bei Atmosphärendruck². Dazu kam der in Abbildung 3.8 skizzierte Aufbau zum Einsatz. Das Reaktor- und Heizungskonzept wurde aus den Arbeiten von PAJKIĆ [73] und WOLF [70] übernommen. Der Energieeintrag in den Wirbelschichtreaktor erfolgt dabei über einen Monomodennikrowellenresonator, der ebenfalls in vorausgegangenen Arbeiten näher beschrieben ist [83], [73, S. 40]. Wie PAJKIĆ berichtet, wird die in das System eingebrachte Mikrowellenenergie ($f = 2,45 \text{ GHz}$) abhängig von der Art des Wirbelguts und der eingestrahelten Mikrowellenleistung zum Teil in die dielektrische Erwärmung des Substratmaterials, zum Teil in die Erzeugung von Plasmen zwischen den Partikeln umgesetzt [73, S. 63].

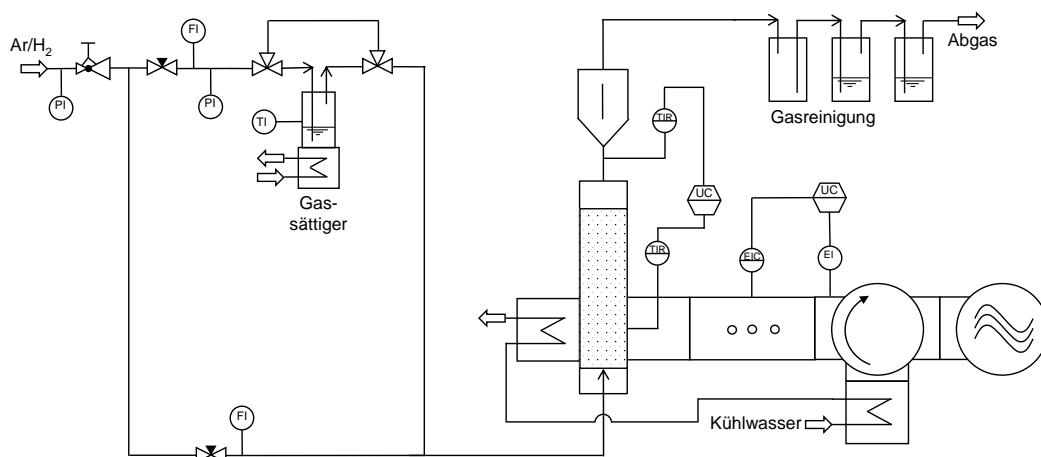


Abbildung 3.8.: Verfahrensfliessbild des Versuchsaufbaus zur Si-Beschichtung partikulärer Substrate mittels mikrowellenunterstützter Wirbelschicht-CVD

Ca. 5 g des zu beschichtenden Materials wurden in ein in den Mikrowellenresonator eingebautes Quarzglasreaktorrohr (Innendurchmesser 20 mm) eingefüllt. Das Reaktorrohr war am unteren Ende mit einer Quarzglasfilterplatte (Porosität P0) verbunden, die als Gasverteiler diente. Als Fluidisier- und Precursortränergase wurde Ar/H_2 (95/5 Vol.%) verwendet. Trichlorsilan (TCS) kam als Siliciumprecursor zum Einsatz.

Der Fluidisiergasstrom wurde abhängig von der Fluidisierbarkeit des Wirbelguts zwischen 75 und 420 Nl/h variiert. Der Trärgasstrom betrug bei allen Versuchen 22 Nl/h und wurde zum

²Die Versuche wurden mit maßgeblicher Unterstützung von Dr.-Ing. Željko Pajkić durchgeführt.

Ablauf der chemischen Reaktion mit gasförmigem Precursor beladen. Dazu wurde das Trägergas durch einen mit flüssigem Trichlorsilan gefüllten Gassättiger geleitet. Durch Kühlen des Precursorbehälters auf 0 °C mit Hilfe eines Kryostaten wurde der Dampfdruck des TCS auf 287 mbar eingestellt. Bisweilen war bei den Versuchen eine verringerte Abscheiderate erwünscht. Dazu wurde die Temperatur auf -20 °C und somit der Dampfdruck auf 110 mbar abgesenkt. Das Abgas wurde durch Waschflaschen, gefüllt mit isopropanolischer KOH bzw. Wasser, geleitet, um Reaktionsprodukte zu neutralisieren und unverbrauchten Precursor zu zersetzen.

Während der chemischen Reaktion wurde die eingestrahlte Mikrowellenleistung auf 500 bis 1200 W eingestellt und konstant gehalten. Die über die jeweilige Versuchsdauer gemittelte Feststofftemperatur, die über ein Pyrometer durch eine seitliche Öffnung (\varnothing 10 mm) des Mikrowellenresonators erfasst wurde, betrug zwischen 500 und 870 °C. Die Reaktionszeiten lagen zwischen 10 und 60 min.

Der durch die Beschichtung erzielte Siliciumgehalt wurde mittels thermischer Gravimetrie bestimmt und lag für oben genannte Parameter im Bereich von 2,5 bis 36 Gew.%. Dazu wurden nach der in [73, S. 53] beschriebenen Methode jeweils ca. 0,5 bis 1,5 g Probenmaterial in ein Quarzschiffchen gefüllt, das anschließend in ein liegendes Quarzrohr (Innendurchmesser 20 mm) geschoben und horizontal in einem Muffelofen platziert wurde. Die Wärmebehandlung erfolgte an Luft bei 600 °C für 12 h.

Aus der Massendifferenz vor und nach der Wärmebehandlung wurde der Si-Gehalt abgeschätzt. Dabei wurde angenommen, dass der Kohlenstoff vollständig verbrennt und Silicium nur oberflächlich oxidiert, so dass die damit verbundene Massenänderung vernachlässigt werden kann. Die getroffenen Annahmen stützten sich auf Voruntersuchungen, aus denen hervorging, dass die Restmasse unbehandelter Kohlenstofffasern bzw. MW-CNT-Agglomerate nach der Wärmebehandlung unter oben genannten Bedingungen nur ca. 0,2 % der Ausgangsmasse beträgt und dass die Masse von kommerziellem nanoskaligen Siliciumpulver (vgl. 3.1.1) durch die Wärmebehandlung nur geringfügig zunimmt (auf 101,5 % der Ausgangsmasse).

3.2.2. Selbsttragende C/Si-Komposite

Sowohl unmodifizierte als auch hierarchisch modifizierte selbsttragende Kohlenstoffsubstrate wurden mittels PE-CVD im Festbettbetrieb mit Silicium beschichtet. Dazu wurden der in 3.2.1 beschriebene Reaktor und seine Peripherie wie in Abbildung 3.9 dargestellt modifiziert. Im Gegensatz zum Wirbelschichtprozess durchströmt dabei das mit Trichlorsilan beladene Trägergas (Ar/H₂) ein Quarzglasrohr mit Innendurchmesser 41 mm und die darin horizontal angeordnete Probe (\varnothing 40 mm) von oben nach unten.

Bei den Versuchen trat im Reaktorbereich, der vom Mikrowellenresonator umgeben war, meist ein räumlich ausgedehntes Plasma auf, das in Form einer Glimmentladung optisch beobachtet werden konnte. Die Positionierung der Probe im Zentrum des Mikrowellenapplikators führte aufgrund lokal erhöhter Absorption von Mikrowellenenergie in diesem Bereich verstärkt zur Ausbildung sogenannter *hot spots*, die die Probe durch Plasmaätzen schädigten. Mithilfe verschiedener Aufbauten (vgl. Abbildung A.4) wurde die Probe daher am oberen oder unteren Ende des Mikrowellenapplikators platziert, so dass sie sich oberhalb bzw. unterhalb der Plasmazone befand. Dennoch konnte die Entstehung von *hot spots* nicht komplett vermieden werden.

Die Beladung des Trägergasstroms (22 - 28 Nl/h) mit TCS (287 - 668 mbar) und die Abgaswäsche erfolgten analog zum Wirbelschichtprozess. Die eingestrahlte Mikrowellenleistung lag ebenfalls im Bereich von 500 - 1200 W, wurde allerdings während des Beschichtungsprozesses nach Bedarf variiert, beispielsweise um *hot spots* zu vermeiden oder das Plasma zu reaktivieren. Das Pyrometer war oberhalb des Rohrreaktors angeordnet und fokussierte die Probenoberseite durch ein

3. Experimentelle Durchführung

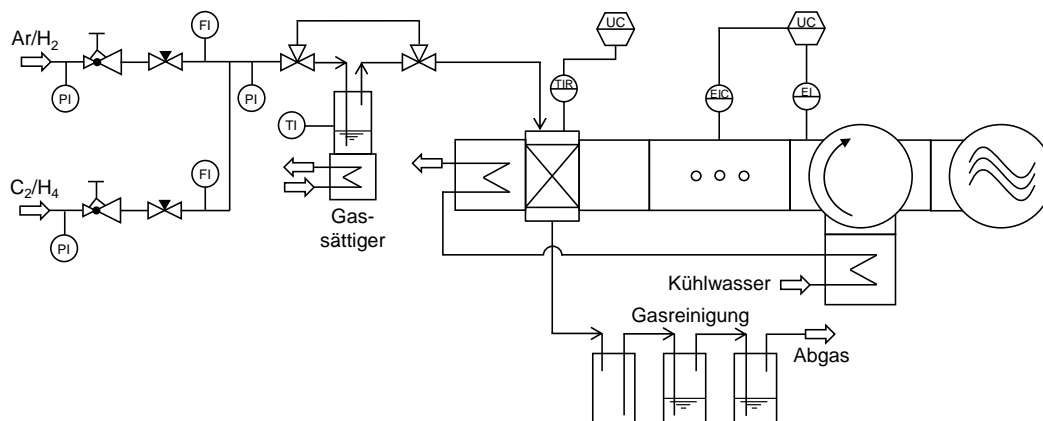


Abbildung 3.9.: Verfahrensfliessbild des Versuchsaufbaus zur Beschichtung selbsttragender Substrate mittels PE-CVD

Schauglas aus Quarz. Die vom Pyrometer erfasste Temperatur betrug ca. 550 bis 1000 °C und schwankte während eines Beschichtungsvorgangs meist stärker als beim Wirbelschichtverfahren. Die Beschichtungsdauer war mit 1,5 bis 10 min deutlich kürzer. Der Siliciumgehalt wurde aus der Massendifferenz der Probe vor und nach der Beschichtung ermittelt.

Proben mit einem Durchmesser von 100 mm wurden mittels mikrowellengestützter PE-CVD in einem Multimodenreaktor mit Silicium beschichtet. Die Versuche wurden von HEIKE OEHLER im Rahmen ihrer Diplomarbeit durchgeführt. Anlagenkonzept und Prozessparameter sind dort ausführlich beschrieben [82, S. 44-46].

Der in Abbildung 3.9 dargestellte Versuchsaufbau wurde auch zur Abscheidung von CNF mittels PE-CVD verwendet. Dabei kam Ethen als Kohlenstoffprecursor zum Einsatz (vgl. 3.1.2).

3.3. Oberflächenfunktionalisierung von Aktivmaterialien und Elektroden

Zur gezielten Variation der Grenzflächeneigenschaften von Aktivmaterialien und Elektroden kamen nasschemische, stromlose Methoden der Oberflächenfunktionalisierung zum Einsatz. Abbildung 3.10 gibt einen Überblick über die als Substrat eingesetzten Materialvarianten, die Art der chemischen Funktionalisierung und die im weiteren Verlauf der Arbeit für die oberflächenfunktionalisierten Komposite verwendete Nomenklatur.

Eine Funktionalisierung mittels Kohlenstoffbeschichtung wurde an selbsttragenden C/Si-Kompositen auf Basis von Kohlefasergelege mit *in situ* aufgewachsenen Kohlenstoffnanofasern (CFF_CNF + Si) untersucht. Lithiumhaltige Beschichtungen wurden an partikulären Aktivmaterialien in Form von Siliciumpulver und MW-CNT/Si-Kompositen getestet.

3.3.1. Kohlenstoffbeschichtung selbsttragender C/Si-Komposite

D(+)-Saccharose diente als Precursor für die thermochemische Beschichtung selbsttragender C/Si-Komposite mit Kohlenstoff. Ziel war es, dadurch die elektronische Leitfähigkeit des Siliciums an der Grenzfläche zum Elektrolyten zu erhöhen, um eine erhöhte Kapazitätsausnutzung des Siliciums und eine Vergleichmäßigung bzw. Stabilisierung der *SEI* zu erreichen. Dazu wurde eine Lösung aus Saccharose in DMF mit einer Konzentration von 0,1 g/ml (0,29 M) hergestellt.

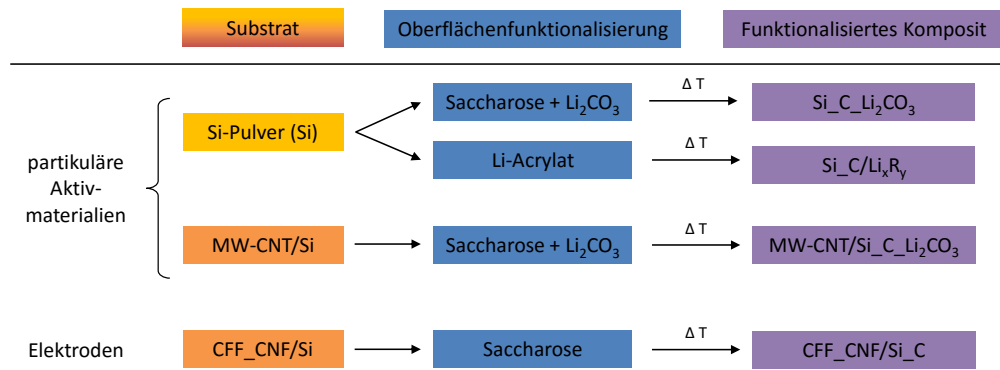


Abbildung 3.10.: Schematische Übersicht der chemischen Oberflächenfunktionalisierung von Aktivmaterialien und Elektroden

Selbsttragende CFF_CNF/Si-Komposite wurden in die Lösung eingetaucht und nach der Trocknung bei Raumtemperatur in einem Rohrofen (Carbolite, HST 12 / 400) unter Argonatmosphäre wärmebehandelt. Das Heizprofil umfasste Haltezeiten von jeweils 1 h bei 120 °C und 180 °C sowie von 2 h bei der Maximaltemperatur von 400 °C.

3.3.2. Lithiumhaltige Beschichtungen partikulärer Aktivmaterialien

Durch die Beschichtung von Aktivmaterialien mit Li^+ -leitfähigen Komponenten wurde versucht, eine „künstliche SEI“ zu erzeugen, die die elektrochemische Ausbildung der *solid electrolyte interphase* in der Li-Ionenzelle reduziert und somit dem Kapazitätsverlust durch irreversiblen Verbrauch von Li-Ionen entgegenwirkt. Der Einsatz Li-haltiger Funktionsschichten wurde an partikulären Aktivmaterialien getestet. Untersucht wurde die Aufbringung mithilfe eines zweistufigen und eines einstufigen thermochemischen Verfahrens. Deren Anwendung auf die Oberflächenfunktionalisierung des verwendeten nanoskaligen Silicumpulvers ist in Abbildung 3.11 schematisch dargestellt.

Beim zweistufigen Verfahren (Abbildung 3.11a) erfolgt zunächst analog zur Kohlenstoffbeschichtung selbsttragender C/Si-Komposite (vgl. 3.3.1) eine Beschichtung der Siliciumpartikel mit Kohlenstoff, um den Ladungsaustausch zwischen Elektronen und Li-Ionen an der Aktivmaterialoberfläche zu erleichtern. Als Li-haltige Komponente wird im Anschluss Lithiumcarbonat (Li_2CO_3) durch Trocknung aus einer wässrigen Lösung abgeschieden.

Beim einstufigen Verfahren (Abbildung 3.11b) dient Lithiumacrylat ($\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2\text{Li}$) als Precursor für C- und Li-haltige Beschichtungsbestandteile ($\text{C}/\text{Li}_x\text{R}_y$). Li-Acrylat wird analog zur Kohlenstoffbeschichtung mit Saccharose aus einer Lösung auf dem Substrat abgeschieden und dann durch Pyrolyse bei 500 °C zersetzt.

Wegen ihrer hohen BET-Oberfläche (vgl. 4.2.2) wurden Si-beschichtete MW-CNT-Agglomerate ausgewählt, um die Oberflächenfunktionalisierung mit C und Li_2CO_3 nach dem beschriebenen zweistufigen Verfahren exemplarisch an C/Si-Kompositen zu untersuchen.

3. Experimentelle Durchführung

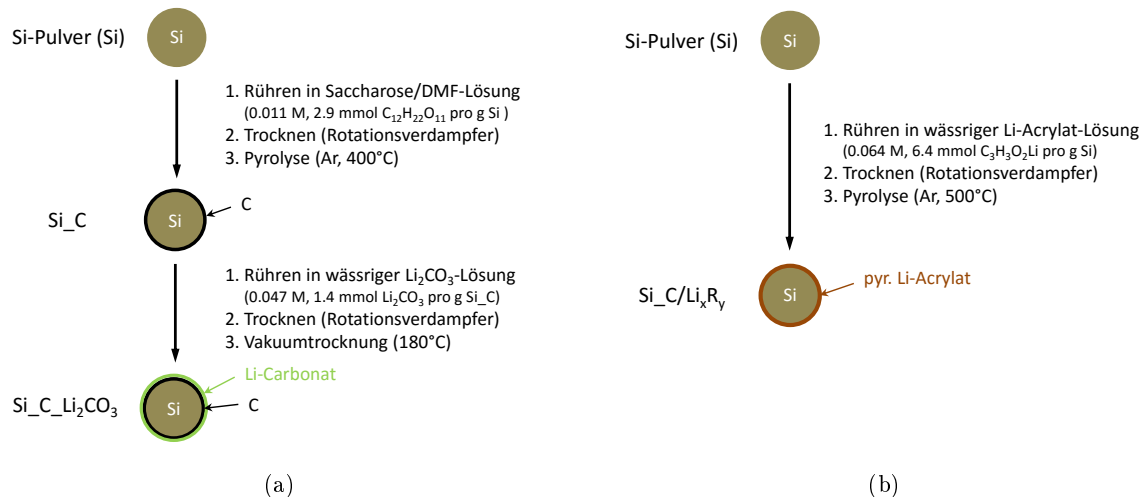


Abbildung 3.11.: Schematische Übersicht der nasschemischen Verfahren, die zur Oberflächenmodifikation des kommerziellen nanoskaligen Siliciumpulvers eingesetzt wurden: a) zweistufiges Verfahren, b) einstufiges Verfahren

3.4. Elektrochemische Untersuchungen

Zur Beurteilung der elektrochemischen Funktionalität der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Si-haltigen Komposite als potentielle Anodenmaterialien für Lithiumionenbatterien wurden elektrochemische Untersuchungen durchgeführt. Das Hauptaugenmerk lag dabei auf dem Einfluss folgender Materialaspekte auf die elektrochemischen Eigenschaften:

- Komplexität der hierarchischen Struktur von C/Si-Kompositen
- Konnektivität der Einzelkomponenten innerhalb der Elektrode
- Effekt der chemischen Oberflächenfunktionalisierung

Abbildung 3.12 auf der nächsten Seite gibt einen Überblick über die Materialvarianten, die zur Untersuchung der einzelnen Aspekte ausgewählt wurden, und die Elektrodenkonzeption, die dabei zum Einsatz kam.

Im Folgenden wird beschrieben, wie die Elektroden- und Zellpräparation erfolgte und welche Untersuchungsmethoden zur Beurteilung der elektrochemischen Eigenschaften zum Einsatz kamen.

3.4.1. Elektrodenpräparation

Während selbsttragende C/Si-Komposite ohne weitere Verarbeitung als Elektroden zum Einsatz kamen, wurden partikuläre Aktivmaterialien gemäß dem in Abbildung 3.13 dargestellten Schema zu binderbasierten Filmelektroden verarbeitet. Ziel war es, möglichst homogene, rissfreie Elektroden mit maximaler Beladung an Aktivmaterial und hinreichend guter Haftung der polymergebundenen Beschichtung an die als Stromkollektor dienende Kupferfolie herzustellen.

Untersuchungsziel	Aktivmaterial	Elektrodenkonzeption
Einfluss der Komplexität der hierarchischen Struktur	CF/Si	binderbasiert
	MW-CNT/Si	binderbasiert
	CFF/Si	selbsttragend
	CFF_MW-CNT/Si	selbsttragend
	CFF_CNF/Si	selbsttragend
Einfluss der Konnektivität der Einzelkomponenten	CFF/Si	selbsttragend
	CFF/Si-Bruchstücke	binderbasiert
	Si + CF + GF	binderbasiert
Einfluss der Oberflächenfunktionalisierung	Si	binderbasiert
	Si_C-Li ₂ CO ₃	binderbasiert
	Si_C/Li _x R _y	binderbasiert
	CFF_CNF/Si	selbsttragend
	CFF_CNF/Si_C	selbsttragend
	MW-CNT/Si	binderbasiert
	MW-CNT/Si_C-Li ₂ CO ₃	binderbasiert

Abbildung 3.12.: Übersicht über die elektrochemisch untersuchten Materialvarianten, die verwendete Elektrodenkonzeption und das jeweilige Hauptziel der Untersuchung. Die Farbcodierung ist an Abbildung 3.10 und Abbildung 4.11 angelehnt. Die dort verwendete Nomenklatur der Materialvarianten gilt hier analog, zur weiteren Erläuterung s. Tabelle B.1 auf Seite 155.

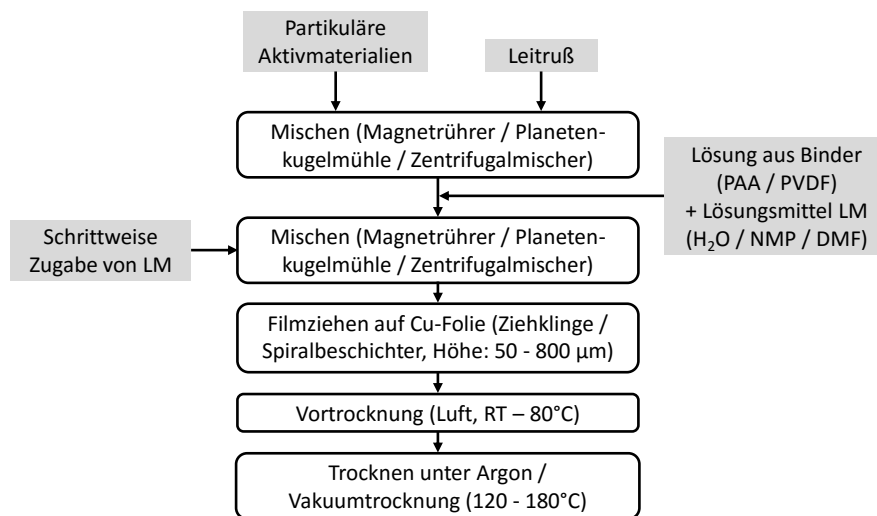


Abbildung 3.13.: Verfahrensschema zur Herstellung von binderbasierten Filmelektroden

Um selbsttragende Elektroden und binderbasierte Filmelektroden, die das gleiche Aktivmaterial enthalten, direkt miteinander vergleichen zu können, wurde aus selbsttragenden C/Si-Kompositen partikuläres Aktivmaterial hergestellt. Dazu wurden CFF/Si-Bruchstücke (vgl. Abbildung 3.12) erzeugt, indem ein im Multimodenreaktor (vgl. 3.2.2) mit Silicium beschichtetes Kohlefasergeräbe in einer Planetenkugelmühle mit Mahlaggregat aus Achat zerkleinert wurde. Die Versuche wurden von TIM AUPPERLE im Rahmen seiner Studienarbeit durchgeführt und sind in [84] näher beschrieben.

3. Experimentelle Durchführung

Die zu untersuchenden partikulären Aktivmaterialien wurden im gewünschten Verhältnis mit Leitruß (meist 10 Gew.%) gemischt und mithilfe eines Binders und Lösungsmittels zu einer Suspension verarbeitet, die anschließend mithilfe eines Filmziehgeräts auf eine Kupferfolie aufgebracht und getrocknet wurde.

Bei partikulären Aktivmaterialien auf Basis von Kohlenstoffasern und MW-CNT-Agglomeraten wurde als Binder PVDF in Kombination mit DMF bzw. NMP als Lösungsmittel eingesetzt. Alle anderen Aktivmaterialien wurden mithilfe von PAA auf Wasserbasis bzw. mit NMP als Lösungsmittel verarbeitet. Der benötigte Binder- und Lösungsmittelanteil hing von der Beschaffenheit der Aktivmaterialien ab. In der Regel lag der Binderanteil bei 10 - 20 Gew.%, musste aber im Fall MW-CNT-basierter Aktivmaterialien wegen deren hoher spezifischer Oberfläche auf bis zu 50 Gew.% erhöht werden. Der Feststoffgehalt der Suspension betrug abhängig von den enthaltenen Bestandteilen und dem eingesetzten Verarbeitungsverfahren in etwa 12 - 30 Gew.% bzw. 6 - 18 Vol.%.

Die Spaltbreite der Ziehklinge bzw. die nominelle Beschichtungsstärke des Spiralbeschichters wurde meist zwischen 50 und 200 µm gewählt, bei sperriger Geometrie der Suspensionsbestandteile, z. B. Aktivmaterialien auf Basis von Kohlenstoffasern oder MW-CNT-Agglomeraten, teilweise bis 800 µm. Die Schichtdicke der getrockneten Beschichtung war stark von der Viskosität der Suspension abhängig und lag überwiegend zwischen 15 µm und 50 µm.

Die verfahrenstechnischen Aspekte der Filmelektrodenherstellung standen nicht im Fokus dieser Arbeit. Daher wird für Einzelheiten zur Suspensionsherstellung mittels Magnetrührer auf [84], mittels Planetenkugelmühle auf [85] und mittels Zentrifugalmischer auf [86] verwiesen. Details zu den verwendeten Geräten und kommerziellen Materialien sind in Tabelle A.1 bzw. Tabelle 3.3 aufgeführt.

3.4.2. Zellpräparation

Die elektrochemische Charakterisierung der hergestellten Elektroden erfolgte in Halbzellenkonfiguration als 2-Elektrodensystem, wobei ein Lithiumblech als Gegen- und gleichzeitig Referenzelektrode (Ø 12 mm) diente. Als elektrochemische Testzellen kamen sogenannte Swagelok®-Zellen zum Einsatz, deren Aufbau schematisch in Abbildung 3.14 dargestellt ist.

Aus den zu untersuchenden selbsttragenden bzw. binderbasierten Elektroden wurden Proben mit einem Durchmesser von 11 mm ausgestanzt und als Arbeitselektrode eingesetzt. Als Separator dienten drei Lagen Glasfaservlies, die mit ca. 200 - 260 µl Elektrolyt (1 M LiPF₆ in Ethylencarbonat/Dimethylcarbonat 1:1) getränkt wurden.

Der innere Aufbau der Zelle wurde vom Gehäuse durch eine Folie aus Polyethylenterephthalat (PET) und Klemmringe aus Polyamid elektrisch isoliert. Die elektrische Kontaktierung der Elektroden erfolgte durch zwei Stahlbolzen und eine Stahlfeder (Gutekunst VD-143B, gekürzt auf ca. 10 - 12 mm Länge), die beim Verschließen der Zelle maximal komprimiert wurde. Aus der Federkonstanten³ und der minimalen Federlänge wurde eine Federkraft von 12 - 27 N bei maximaler Federvorspannung bestimmt. Daraus ergibt sich für die Arbeitselektrode im Einbauzustand ein Anpressdruck von mindestens 12 N/cm². Ein zwischen der Feder und der Lithiumelektrode angeordnetes Nickelblech diente zum Schutz des weichen Lithiums vor mechanischer Verformung durch das Anpressen der Feder.

³Die Federkonstante wurde aus Kraft-Weg-Messkurven berechnet, die mit dem Gerät TMA 2940 (TA Instruments) aufgenommen wurden.

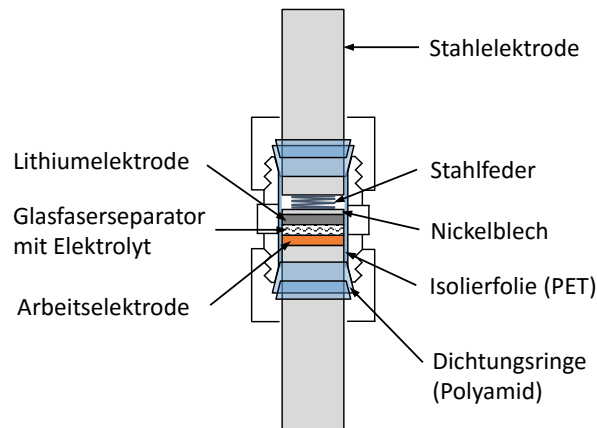


Abbildung 3.14.: Schematischer Aufbau einer Swagelok[®]-Zelle, wie sie zur elektrochemischen Charakterisierung eingesetzt wurde

Die Zellmontage erfolgte in einer Handschuhbox (Jacomex) mit Gasumwälzung und Reinigungseinheit zur konstanten Entfernung von Feuchtigkeit und Sauerstoff aus der Argonatmosphäre. Einzelheiten der Zellmontage sind bereits an anderer Stelle beschrieben [70, S. 38, S. 131].

3.4.3. Elektrochemische Untersuchungsmethoden

Die elektrochemische Untersuchung der hergestellten Elektroden (vgl. 3.4.1) erfolgte mithilfe der im Folgenden aufgeführten Messmethoden. Wenn nicht anderweitig gekennzeichnet, kamen dabei Swagelok[®]-Halbzellen zum Einsatz, deren Aufbau in 3.4.2 dargestellt ist.

Cyclovoltammetrie Ausgehend von der Leerlaufspannung (Startpotential U_S) der zu untersuchenden Zelle wurde das Potential der Arbeitselektrode, wie schematisch in Abbildung 2.5 a dargestellt, zunächst mit $50 \mu\text{V/s}$ auf das Umkehrpotential U_λ von 5 mV abgesenkt und von dort mit gleicher Scanrate auf das Endpotential U_E von 2 V erhöht. Meist wurden zwei bis drei Zyklen gemessen. Das Startpotential der Folgezyklen lag bei 2 V .

Die Messungen wurden an einem Potentiostaten des Modells IM6e mit der Software THALES 4.14 USB (Zahner elektrik) durchgeführt. Pro Zyklus wurden 5000 Messpunkte aufgenommen.

Elektrochemische Zyklierung Die elektrochemische Zyklierung diente zur Untersuchung der Lithierungs- und Delithierungskapazität in Abhängigkeit der Zyklenzahl und daraus ableitbarer Größen wie der coulometrischen Effizienz CE (vgl. 2.1.3) sowie der differentiellen Kapazität dQ/dU und der kumulierten irreversiblen Kapazität $CRIC$ (vgl. 2.2.2). Aus den Zyklierdaten wurden außerdem gemäß Gleichung 2.15 auf Seite 16 die Polarisationswiderstände $R_{i,\text{lit}}$ im lithiierten und $R_{i,\text{delit}}$ im delithiierten Zustand berechnet.

Zur wiederholten Be- und Entladung der Testzellen kam ein Batterietestgerät des Typs BaSyTec CTS LAB zum Einsatz. Je nach Untersuchungsziel erfolgte die Messung anhand verschiedener Zyklierprotokolle, die in Abbildung 3.15 in Form schematischer Ablaufpläne dargestellt sind und im Folgenden erläutert werden.

3. Experimentelle Durchführung

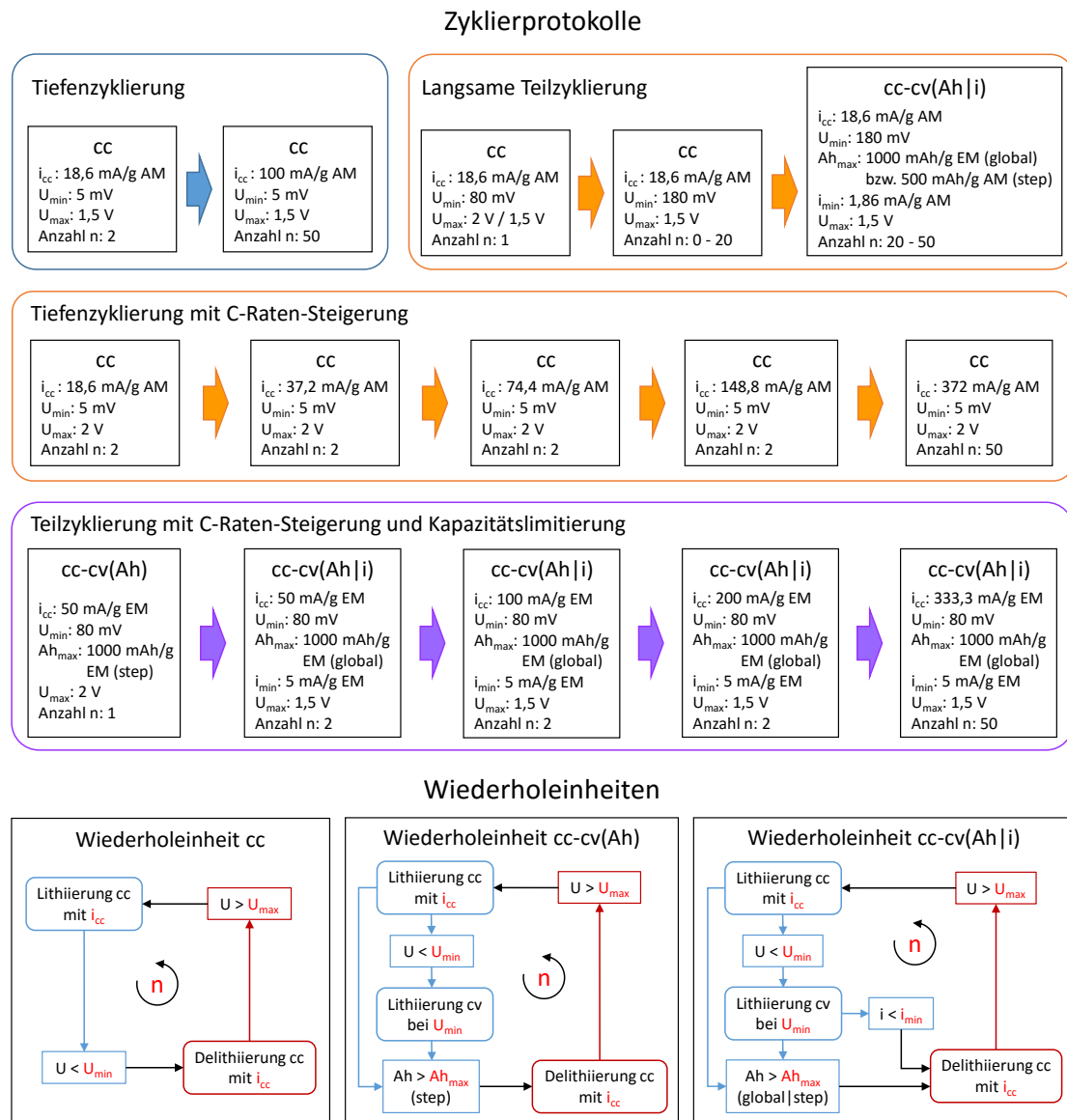


Abbildung 3.15.: Schematische Ablaufpläne der verwendeten Zyklierprotokolle

Die verschiedenen Zyklierprotokolle sind in Abbildung 3.15 durch farbige Umrandungen voneinander abgegrenzt und setzen sich jeweils durch eine charakteristische Abfolge von Programmsequenzen zusammen. Diese als Wiederholeinheiten bezeichneten Sequenzen (schwarze eckige Kästen) geben Art und Abfolge der Programmschritte sowie die verwendeten Abbruchkriterien und Stellgrößen vor. Der prinzipielle Ablauf der verschiedenen Wiederholeinheiten ist im unteren Teil der Graphik gezeigt. Lithiierungs- und Delithiierungsschritte sind dabei in blauen bzw. roten Kästen mit abgerundeten Ecken dargestellt, während die in Pfeilrichtung damit verbundenen eckigen Kästen die dazugehörigen Abbruchkriterien enthalten. Die rot markierten Parameter variieren bei verschiedenen Programmsequenzen und sind für die jeweiligen Zyklierprotokolle im oberen Teil der Graphik angegeben.

Bei Wiederholeinheit cc schließt sich an die Lithiierung mit dem konstanten Strom i_{cc} nach einmaligem Unterschreiten der Abbruchspannung U_{min} direkt die galvanostatische Delithiierung mit betragsgleichem Strom an, die durch Überschreitung von U_{max} beendet wird. Im Gegensatz dazu wird U_{min} bei Wiederholeinheit cc-cv(Ah) nach Beendigung der galvanostatischen Lithi-

ierung durch Erreichen der Abbruchspannung aufrecht erhalten. Der potentiostatische Lithiierungsschritt (cv) wird bei Überschreitung eines vorgegebenen Kapazitätswertes Ah_{\max} beendet. Dazu wird Ah_{\max} mit den registrierten Werten eines Ah-Zählers verglichen, der die Ah-Werte des jeweils aktuellen Programmschritts (step) erfasst. Wird der Ah_{\max} -Wert bereits durch galvanostatische Lithiierung erreicht, entfällt der cv-Schritt, und es folgt direkt im Anschluss die galvanostatische Delithiierung. Die Wiederholeinheit cc-cv(Ah|i) unterscheidet sich von cc-cv(Ah) dadurch, dass die potentiostatische Lithiierung zusätzlich zum Kapazitätskriterium auch bei Unterschreitung eines vorgegebenen Strombetrags i_{\min} abgebrochen wird. Das Kapazitätsabbruchkriterium bezieht sich bei manchen Messungen analog zu cc-cv(Ah) auf den Wert des Ah-Zählers pro Programmschritt. Bei einigen Messungen wird stattdessen der globale Ah-Wert herangezogen, bei dem es sich um die kumulierte Kapazität seit Beginn der Programmsequenz handelt. Der Parameter n gibt bei allen Wiederholeinheiten an, wie oft die dargestellte Programmschleife ausgeführt wird.

Im Rahmen dieser Arbeit werden Kapazitäts- und Stromwerte überwiegend massenspezifisch angegeben. Auf die Angabe von C-Raten wird in den meisten Fällen verzichtet. Die Wahl der verwendeten Größen begründet sich dadurch, dass einerseits von beiden in der Elektrode enthaltenen Materialien, sowohl vom Kohlenstoffsubstrat als auch vom Silicium, eine elektrochemische Aktivität zu erwarten ist. Andererseits liegt dieser Arbeit die Vorstellung zugrunde, dass die Kapazität der Elektrode nicht allein von den Anteilen der enthaltenen Komponenten abhängt, sondern dass auch deren Konnektivität innerhalb der Elektrode die erzielbare Gesamtkapazität beeinflusst. Wenn nicht anderweitig angegeben, wird als Bezugsbasis für die Angabe spezifischer Kapazitäten bzw. Ströme die Gesamtmasse aller in der Elektrode enthaltenen und als Aktivmaterialien (AM) betrachteten Bestandteile (vgl. Abbildung 3.12) herangezogen. Bei binderbasierten Elektroden wird als Bezugsbasis zum Vergleich mit selbsttragenden Elektroden teilweise auch auf die Gesamtmasse aller Elektrodenmaterialien (EM) — incl. Binder und Leitruf, ohne Kupferfolie — zurückgegriffen.

Die verschiedenfarbige Umrandung der Zyklierprotokolle in Abbildung 3.15 dient zur ihrer Unterscheidung hinsichtlich des Untersuchungszwecks, für den sie eingesetzt wurden. Zur Untersuchung des Einflusses der hierarchischen Struktur von C/Si-Kompositen auf deren elektrochemische Eigenschaften wurde ein einfaches Zyklierprotokoll verwendet, das nur cc-Wiederholeinheiten enthält. Da es einen weiten Spannungsbereich umfasst (5 mV - 1,5 V vs. Li/Li⁺), wird es als Protokoll zur Tiefenzyklisierung (blaue Umrandung) bezeichnet. Um die SEI-Ausbildung zu fördern, werden die ersten beiden Zyklen mit einem vergleichsweise geringen spezifischen Strom von 18,6 mA/g AM durchgeführt, was einer C-Rate von 1/20 bezogen auf die theoretische Kapazität von Graphit entspricht. Danach wird der spezifische Strom auf einen mittleren Wert von 100 mA/g AM erhöht.

Um den Einfluss der Konnektivität der Einzelkomponenten innerhalb der Elektrode zu untersuchen, kamen zwei verschiedene Zyklierprotokolle zum Einsatz (orange Umrandung). Die Untersuchungen hierzu fanden teilweise im Rahmen der Studienarbeit von TIM AUPPERLE [84] statt. Bei der Tiefenzyklisierung mit C-Raten-Steigerung wurde ebenfalls ein sehr weites Spannungsfenster (5 mV - 2 V vs. Li/Li⁺) gewählt. Ausgehend von $i_{cc} = 18,6$ mA/g AM in den ersten beiden Zyklen wird dabei in den Folgezyklen der Strom sukzessive bis auf 372 mA/g AM erhöht, was einer 1C-Rate bezogen auf Graphit entspricht. Zum direkten Vergleich wurde eine langsame Teilzyklisierung durchgeführt. Dabei wird der Spannungsbereich im ersten Zyklus auf 80 mV bis max. 2 V vs. Li/Li⁺ eingeschränkt. In den Folgezyklen ist die minimale Spannung auf 180 mV vs. Li/Li⁺ begrenzt und der galvanostatischen Lithiierung folgt gegebenenfalls ein Lithiierungsschritt bei konstanter Spannung, der durch Absinken des Stroms auf 1/10 des Werts von i_{cc} oder das Erreichen eines maximalen Kapazitätswerts Ah_{\max} beendet wird. Um zu vermeiden, dass durch verschiedene Stromstärken während der galvanostatischen Lithiierung und Delithiierung

3. Experimentelle Durchführung

unterschiedliche Überspannungen hervorgerufen werden, die die Interpretation der Ergebnisse erschweren, wurde der spezifische Strom i_{cc} von 18,6 mA/g für alle Zyklen beibehalten. Das Protokoll zur langsamen Teilzyklisierung soll verhindern, dass sich bei der Lithiierung eine kristalline $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ -Phase ausbildet, mit der eine starke Volumenzunahme im Vergleich zu amorphem Lithiumsilicid einhergeht (vgl. 2.3.2). In Vorversuchen an selbsttragenden C/Si-Elektroden konnte gezeigt werden, dass die gewählten Zyklierparameter dazu geeignet sind [84].

Der Effekt der Oberflächenfunktionalisierung von Si-Pulvern auf deren elektrochemische Eigenschaften wurde mit Hilfe eines Protokolls zur Teilzyklisierung mit C-Raten-Steigerung und Kapazitätslimitierung (violette Umrandung) untersucht. Aufgrund des höheren Si-Anteils der aus Si-Pulvern hergestellten Filmelektroden im Vergleich zu C/Si-Elektroden auf Basis Si-beschichteter Kohlenstoffsubstrate wurden höhere spezifische Ströme (50 - 333,3 mA/g EM) für die galvanostatischen Prozessschritte eingesetzt. Das Spannungsfenster ist auf 80 mV bis 1,5 V bzw. 2 V vs. Li/Li^+ festgelegt. Das Kapazitätsabbruchkriterium im ersten Zyklus sorgt dafür, dass die gewünschte Kapazität von mindestens 1000 mAh/g EM erreicht wird. In den Folgezyklen wird der cv-Schritt durch wiederholtes Erreichen des vorgegebenen $A_{h_{\max}}$ -Wertes oder das Unterschreiten eines minimalen spezifischen Stroms von 5 mA/g EM beendet.

Elektrochemische Impedanzspektroskopie Ausgewählte elektrochemische Zellen wurden im Ausgangszustand und nach der Zyklierung mittels Impedanzspektroskopie (vgl. 2.2.3) untersucht (elektrochemische Impedanzspektroskopie, EIS). Die Messungen wurden an dem Gerät IM6e (Zahner elektrik) mithilfe der Software THALES 4.14 USB durchgeführt. Dabei wurden die Zellen ausgehend von ihrer Leerlaufspannung mit einer sinusförmigen Spannung einer Amplitude von 5 mV in einem Frequenzbereich von 1 mHz und 1 MHz beaufschlagt.

3.5. Methoden der Materialcharakterisierung

3.5.1. Bestimmung der spezifischen Oberfläche (BET)

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Pulvern und selbsttragenden Materialien wurde mittels Gasadsorption unter Annahme der Multilagenbelegung der untersuchten Oberfläche mit dem Messgas (N_2) nach BRUNAUER, EMMET und TELLER durchgeführt. Der nach diesem Modell ermittelte spezifische Oberflächenwert wird auch als BET-Oberfläche A_{BET} bezeichnet und berechnet sich nach folgender Formel

$$A_{\text{BET}} = \frac{V_m \cdot N_A \cdot A_m}{m \cdot V_M} \quad (3.1)$$

mit dem Volumen einer adsorbierten Monolage aus Gasmolekülen V_m , der Avogadrokonstante N_A ($6,023 \cdot 10^6 \text{ mol}^{-1}$), der Fläche, die von einem einzelnen Gasmolekül eingenommen wird A_m ($16,2 \text{ \AA}^2$), der Probenmasse m und dem molaren Gasvolumen V_M ($22414 \text{ cm}^3/\text{mol}$) [87, S. 59 - 61]. V_m lässt sich mithilfe der BET-Gleichung

$$\frac{1}{V_{\text{ads}} \cdot \left(\frac{p_0}{p} - 1\right)} = \frac{C - 1}{C \cdot V_m} \cdot \frac{p}{p_0} + \frac{1}{C \cdot V_m}, \quad (3.2)$$

bestimmen, wobei V_{ads} dem adsorbierten Gasvolumen entspricht, das bei einem Druck p in Relation zum Sättigungsdampfdruck p_0 bei Adsorptionstemperatur gemessen wird. C ist eine dimensionslose Kennzahl, die die Wechselwirkung zwischen Gas und Festkörper charakterisiert und auch als BET-Konstante bezeichnet wird [87, S. 61] [88].

Neben der Belegung der Probenoberfläche wird ein Teil der Gasmoleküle auch dafür aufgewendet, die Gefäßwand zu belegen, was zu einem systematischen Messfehler führt. Bei „sperrigen“ Proben mit geringer spezifischer Oberfläche kann dieser Fall auftreten. Bei genügend großer Probenoberfläche ist der Einfluss der Gefäßwand vernachlässigbar. Stehen bei der Messung nur vergleichsweise geringe Probenoberflächen zur Verfügung, ist das an der Gefäßwand adsorbierte Gasvolumen nicht vernachlässigbar und gibt somit die Auflösungsgrenze vor.

Daher wurden Messungen an leeren Probengefäßen unter gleichen Messbedingungen durchgeführt. Aus mindestens zwei Leermessungen wurden für jede Probengefäßgeometrie zwei Referenzkurven erstellt, die die am jeweiligen Druckpunkt maximal und minimal gemessenen adsorbierten Volumina $V_{\text{leer,max}}$ bzw. $V_{\text{leer,min}}$ erfassen. Im Druckbereich von ca. 0,05 - 0,3 $\frac{p}{p_0}$ wurde für jeden Druckpunkt $V_{\text{leer,max}}$ bzw. $V_{\text{leer,min}}$ vom mit Probe gemessenen adsorbierten Volumen V_{ads} abgezogen. Aus den korrigierten Volumenwerten wurden mithilfe von Gleichung (3.1) und Gleichung (3.2) aus Steigung und y-Achsenabschnitt der BET-Geraden korrigierte BET-Werte berechnet. Abbildung 3.16 zeigt exemplarisch die BET-Geraden der unkorrigierten Messdaten (V_{ads}) sowie die nach Abzug von $V_{\text{leer,max}}$ ($V_{\text{ads}} - V_{\text{leer,max}}$) und $V_{\text{leer,min}}$ ($V_{\text{ads}} - V_{\text{leer,min}}$) erhaltenen BET-Geraden.

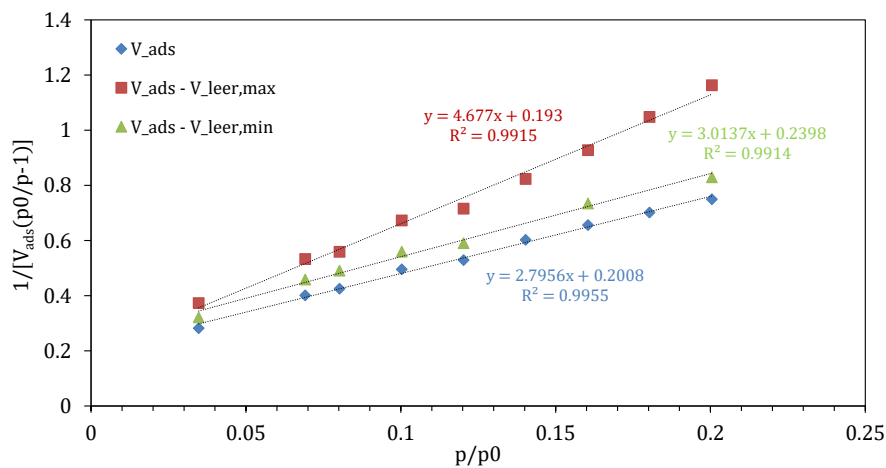


Abbildung 3.16.: Beispielhafte Darstellung der BET-Geraden von unkorrigierten Werten (V_{ads}) und korrigierten Werten ($V_{\text{ads}} - V_{\text{leer,max}}$ bzw. $V_{\text{ads}} - V_{\text{leer,min}}$) der adsorbierten Volumina

Der resultierende maximale BET-Wert wurde als Obergrenze, der minimale BET-Wert als Untergrenze eines Intervalls angenommen, innerhalb dessen Grenzen mit hoher Wahrscheinlichkeit der tatsächlich nur von der Probenoberfläche verursachte BET-Wert liegt. Angelehnt an die gleichnamige statistische Größe wird dieses Intervall im Folgenden als Vertrauens- bzw. Konfidenzintervall bezeichnet und bei der Auftragung von BET-Oberflächenwerten mit angegeben.

Zur Messung hochoberflächiger Proben wie beispielsweise MW-CNT oder Si-Pulvern kam das Gerät ASAP 2010 (Micromeritics Instrument Corporation) zum Einsatz. Geringoberflächige pulverförmige und selbsttragende Proben (CF, CFF-basierte Proben) wurden mit dem Gerät Gemini 2375 (Micromeritics Instrument Corporation) gemessen, da dieses den Einsatz kleinerer Probengefäße ermöglicht⁴.

⁴Die Messungen konnten freundlicherweise am Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik der Universität Bayreuth durchgeführt werden.

3.5.2. Bestimmung der elektrischen Durchtrittsleitfähigkeit

Zur Bestimmung der elektrischen Durchtrittsleitfähigkeit (*through-plane conductivity*) von Pulverschüttungen und selbsttragenden Proben wurde deren elektrischer Durchtrittswiderstand R gemessen. Daraus wurde mithilfe der geometrischen Probenfläche A und der Probenhöhe z über folgenden Zusammenhang die Leitfähigkeit σ berechnet:

$$\sigma = \frac{z}{R \cdot A} \quad (3.3)$$

Die Messung des Durchtrittswiderstands an Pulverschüttungen erfolgte potentiodynamisch unter Verwendung des in Abbildung 3.17 a skizzierten Messaufbaus. Dabei diente ein Glasrohr als Führung für zwei Stahlelektroden ($\varnothing 19,8 \text{ mm}$). Zwischen die polierten und vergoldeten Kontaktflächen der Elektroden wurde das zu untersuchende Pulver eingefüllt, so dass die Höhe der Pulverschüttung ca. 1 - 4 mm betrug. Das Eigengewicht der oberen Messelektrode übte eine Anpresskraft von ca. 2,8 N auf die Pulverschüttung aus. Bezogen auf die geometrische Fläche der Pulverschüttung, die mit der Elektrodenfläche gleichgesetzt wird, ergibt sich daraus ein Anpressdruck von ca. $0,9 \text{ N/cm}^2$.

Zur Widerstandsmessung wurden die Elektroden in 4-Leiter-Anordnung an einen Potentiostaten (Solartron 1285) angeschlossen und mit einer DC-Spannung beaufschlagt, die mit einer Scanrate von $0,5 \text{ mV/s}$ von 0 auf 10 mV erhöht wurde. Der resultierende Strom wurde gemessen und in Abhängigkeit der Spannung aufgetragen. Ausgehend vom ohmschen Gesetz wurde der Widerstand aus der Steigung der Ausgleichsgeraden der U/I-Kennlinie berechnet.

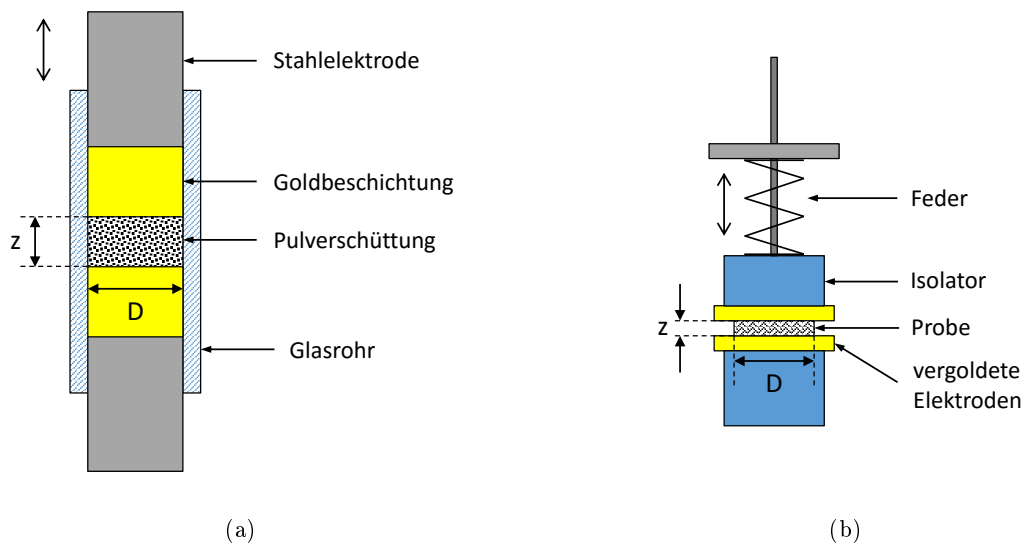


Abbildung 3.17.: Schematische Darstellung der Messanordnungen zur Bestimmung der elektrischen Durchtrittsleitfähigkeit von a) Pulverschüttungen und b) selbsttragenden Proben

Der Durchtrittswiderstand selbsttragender Kohlenstoffsubstrate und C/Si-Komposite wurde mittels Impedanzspektroskopie (s. 2.2.3) bestimmt. Dazu kam der in Abbildung 3.17 b dargestellte Aufbau zum Einsatz. Proben mit einem Durchmesser von 5 mm wurden zwischen den Messelektroden angeordnet und von einer Feder mit ca. 75 N/cm^2 bezogen auf die geometrische Probenfläche angepresst. Die Kontaktierung der Messelektroden mit dem Impedanzmessgerät (Agilent, E4980A Precision LCR-Meter) folgte dem 4-Leiter-Prinzip. Die Messanordnung wurde mit einem

Wechselstrom variabler Frequenz beaufschlagt. Dessen Amplitude betrug 20 mA bei Messreihen zur Untersuchung Si-haltiger Proben und wurde bei selbsttragenden Kohlenstoffsubstraten aufgrund des geringeren Widerstands zur Erhöhung der Messgenauigkeit auf 200 mA eingestellt. Aus den vom Messgerät ausgegebenen Impedanzmesswerten wurde der Durchtrittswiderstand R durch Mittelwertbildung des Betrags der Impedanz für Frequenzen zwischen 20 Hz und 10 kHz berechnet, da in diesem Frequenzbereich ohmsches Verhalten vorliegt (Phasenwinkel nahe 0°).

Bei beiden Messmethoden umfasst der gemessene Durchtrittswiderstand sowohl den Volumenwiderstand des untersuchten Materials als auch Kontaktwiderstände, die am Übergang zwischen Probe und Messelektroden und an Kontaktstellen innerhalb der Probe vorliegen. Um die ermittelten Leitfähigkeiten von Pulverschüttungen und selbsttragenden Proben miteinander vergleichen zu können, wurden als Referenz Widerstandsmessungen an Proben aus unmodifiziertem Kohlefasergelege (\varnothing 19,8 mm) analog zur Messung von Pulverschüttungen durchgeführt.

Bei beiden Messmethoden wurden pro Materialart mindestens zwei Proben vermessen und an jeder Probe wurden mindestens zwei Messungen durchgeführt. Die Leitfähigkeit der untersuchten Materialien wurden durch Mittelwertbildung aus den einzelnen Leitfähigkeitswerten berechnet, die für jede Messung nach 3.3 bestimmt wurden.

3.5.3. Untersuchung der mechanischen Stabilität selbsttragender Substrate und Komposite

Zur Untersuchung der mechanischen Stabilität von modifizierten selbsttragenden Kohlenstoffmaterialien und selbsttragenden C/Si-Kompositen wurde ein Probenstück mit einer geometrischen Fläche zwischen 1,6 und 3,6 cm² zusammen mit ca. 20 ml Aceton in ein Glasgefäß gegeben und einem 20-minütigen Belastungstest im Ultraschallbad (BANDELIN electronic, Sonorex Super RK 106) unterzogen. Die anschließende Trocknung der Probe erfolgte in einem Trockenschrank bei 60 °C. Durch Wiegen der Probe mit einer Feinwaage (Kern 870) vor und nach der Behandlung wurde die Massendifferenz bestimmt.

3.5.4. Weitere Charakterisierungsmethoden

Neben den bereits genannten Methoden kamen die in Tabelle 3.4 aufgeführten Standardmethoden der Materialcharakterisierung zur Untersuchung der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Materialien und der verwendeten Ausgangsmaterialien zum Einsatz.

3. Experimentelle Durchführung

Tabelle 3.4.: Weitere zur Materialcharakterisierung verwendete Methoden

Methode	Zielsetzung	Gerät / Software / Sonstiges
Rasterelektronenmikroskopie (REM)	Analyse der Struktur, Verteilung und Oberflächenmorphologie von <ul style="list-style-type: none"> • Katalysatorpartikeln (BSE) • MW-CNT und <i>in situ</i> erzeugten CNF • auf Kohlenstoffsubstraten abgeschiedenem Si • Oberflächenstruktur von funktionalisierten Si-Pulvern und C/Si-Kompositen • binderbasierten Elektroden vor und nach der elektrochemischen Zyklierung 	<ul style="list-style-type: none"> • Jeol, JSM-840 A, LaB₆-Kathode • Zeiss, LEO 1530, Feldemissionskathode
Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)	Untersuchung der Zusammensetzung der hergestellten Materialien hinsichtlich <ul style="list-style-type: none"> • Verteilung des Fe-Katalysators • Grad der Carbonisierung des Binders • Verteilung des abgeschiedenen Siliciums 	Oxford Instruments, Software: INCA, gekoppelt mit Jeol JSM-840 A
Röntgenbeugung (XRD)	<ul style="list-style-type: none"> • Phasenanalyse von Kohlenstoffsubstraten mit Katalysator, C/Si-Kompositen und partikulären, oberflächenmodifizierten Si-Pulvern • Texturuntersuchung (s. A.3.4, S. 145) von C/Si-Kompositen und Bestimmung der Primärkristallitgröße aus Williamson-Hall-Plots (s. A.3.3, S. 144) von kommerziellem und mittels CVD abgeschiedenem Silicium 	Philips, X'Pert MPD PW 3040, Cu K α -Strahlung, Bragg-Brentano-Anordnung Auswertesoftware: X'Pert High Score Plus 4.1 [89] Datenbank: <i>ICDD PDF-4</i>
Optische Emissions-spektrometrie mittels induktiv gekoppelten Plasmas (ICP-OES)	Bestimmung des Li- und Si-Gehalts von <ul style="list-style-type: none"> • unmodifiziertem Si-Pulver • oberflächenmodifizierten Si-Pulvern • oberflächenmodifizierten C/Si-Kompositen 	Auftragsmessungen durchgeführt am BayCEER
CHN-Elementaranalyse	Bestimmung des C-Gehalts von oberflächenmodifiziertem und unmodifiziertem Si-Pulver	Auftragsmessungen durchgeführt am BayCEER
Thermogravimetrie	Untersuchung des Si-Gehalts von partikulären C/Si-Kompositen	Nabertherm, Muffelofen N 41/H

BayCEER: Bayreuther Zentrum für Ökologie und Umweltforschung
ICDD: International Center for Diffraction Data
PDF: Powder Diffraction Data

4. Ergebnisse

4.1. Hierarchisch modifizierte Kohlenstoffsubstrate

Im Folgenden werden selbsttragende Kohlenstoffsubstrate miteinander verglichen, deren hierarchische Struktur mit Hilfe der in 3.1.2 vorgestellten verfahrenstechnischen Ansätze verändert wurde. Der Einfluss der Strukturmodifikation auf physikalische Eigenschaften wie Stabilität, spezifische Oberfläche und elektrische Leitfähigkeit wird ebenfalls erläutert.

4.1.1. Morphologie und Zusammensetzung

CFF_MW-CNT Mittels Vakuuminfiltration von MW-CNT-Dispersionen war es möglich, bis ca. 4 Gew.% MW-CNT in Kohlenstofffasergelege einzubringen. Die Bestimmung des MW-CNT-Gehalts erfolgte gravimetrisch. Wie am Beispiel einer Probe mit 3 Gew.% MW-CNT gezeigt, ist eine vollständige und gleichmäßige Bedeckung der Kohlenstofffasern und eines Teils der Faserzwischenräume möglich (s. Abbildung 4.1). Durch den sukzessiven Aufbau eines Filterkuchens an der Probenoberseite nimmt die MW-CNT-Dichte in Richtung Probenunterseite ab (vgl. Abbildung A.1 auf Seite 135).

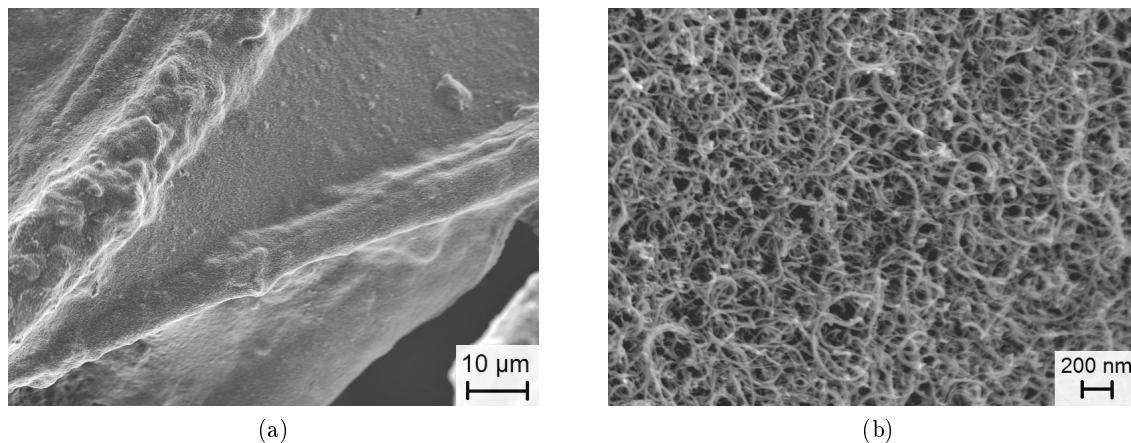


Abbildung 4.1.: REM-Aufnahmen des Kohlenstofffasergeleges nach Vakuuminfiltration von 3 Gew.% MW-CNT (CFF_MW-CNT): Homogene Bedeckung von Fasern und Zwischenräumen mit MW-CNT auf der Probenoberseite (a), vergrößerte Darstellung des Faserzwischenraums (b)

CFF_MW-CNT/C Werden MW-CNT durch Imprägnierung des Kohlefasergeleges mit einer MW-CNT/PAN-Dispersion eingebracht, lässt sich ebenfalls eine gleichmäßige Beschichtung des Substrats erzielen (s. Abbildung 4.2 a). Ausgehend vom Massenverhältnis MW-CNT: PAN 7:93 in der MW-CNT/PAN-Dispersion und unter der Annahme, dass sich weder die Masse des Kohlefasersubstrats noch der MW-CNT während der Wärmebehandlung ändert und dass die Massenänderung während des Oxidationsprozesses hauptsächlich durch Verdampfen des Lösungsmittels

4. Ergebnisse

zustande kommt, wurde aus der Massendifferenz ein MW-CNT-Anteil der carbonisierten Probe von ca. 4 Gew.% bestimmt. Der Anteil des amorphen Kohlenstoffs, der durch die Pyrolyse von PAN entsteht, wurde auf 25-29 Gew.% abgeschätzt. Durch den sehr viel höheren Anteil an amorphem Kohlenstoff, sind die eingebrachten MW-CNT, wie aus Abbildung 4.2 b ersichtlich, überwiegend darin eingebettet.

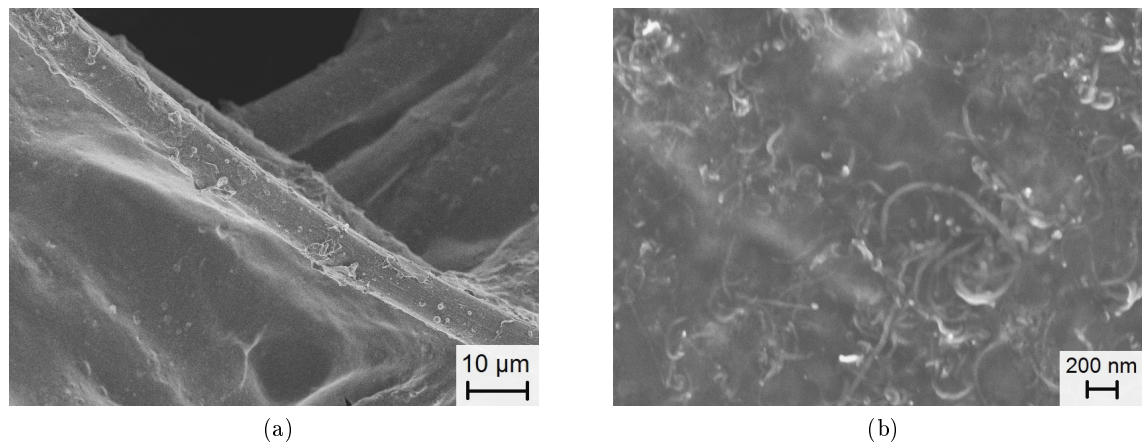


Abbildung 4.2.: REM-Aufnahmen von Kohlenstofffasergelege mit 4 Gew.% MW-CNT und 27 Gew.% amorphem Kohlenstoff aus pyrolysiertem PAN, hergestellt mittels Imprägnierung von CFF mit MW-CNT/PAN-Dispersion (CFF_MW-CNT/C): Gleichmäßige Bedeckung von Fasern und Zwischenräumen (a), vergrößerte Ansicht der Faser Oberfläche mit in amorphem Kohlenstoff eingebetteten MW-CNT (b)

CFF_CNF

CFF_Fe In Abbildung 4.3 sind Ausschnitte eines mittels Imprägnierungsrouten mit Fe-Katalysator versehenen Kohlenstofffasergeleges (CFF_Fe) nach der Wärmebehandlung zu sehen. Im Sekundärelektronenbild (Abbildung 4.3 a) ist eine gleichmäßige Verteilung von hell erscheinenden Partikeln unterschiedlicher Größe auf der Faser und den Graphitflakes zu erkennen. Die ursprüngliche Struktur des Substrats ist gut zu erkennen, was auf eine dünne Beschichtung hindeutet. Die Größe der Partikel reicht bis 100 nm, der Großteil der Partikel ist jedoch kleiner als 30 nm. Je größer die Partikel sind, desto stärker ragen sie aus der sie umgebenden Matrix heraus. Bei den Partikeln handelt es sich um Fe-haltige Ausscheidungen, die sich, wie in [90] beschrieben, während der Wärmebehandlung durch Zersetzung und Koaleszenz des Fe-Precursors gebildet haben. Die Matrix besteht aus amorphem Kohlenstoff, der durch Pyrolyse von PAN entstanden ist und ca. 4 bis 7 Gew.% der carbonisierten Substrate ausmacht. Der starke Materialkontrast in der Rückstreuerelektronenaufnahme (Abbildung 4.3 b) bestätigt die Annahme, dass es sich bei den Ausscheidungen um Bereiche mit erhöhter Fe-Konzentration handelt. Die in Tabelle 4.1 gezeigten EDX-Messwerte bestätigen das Ergebnis.

Abbildung 4.4 zeigt Röntgendiffraktogramme imprägnierter Kohlefasergelege nach verschiedenen Prozessierungsstufen und von unterschiedlichen Materialchargen. Nach der oxidativen Stabilisierung unterscheidet sich das Röntgenbeugungsmuster des Materials (Abbildung 4.4 b) nicht von

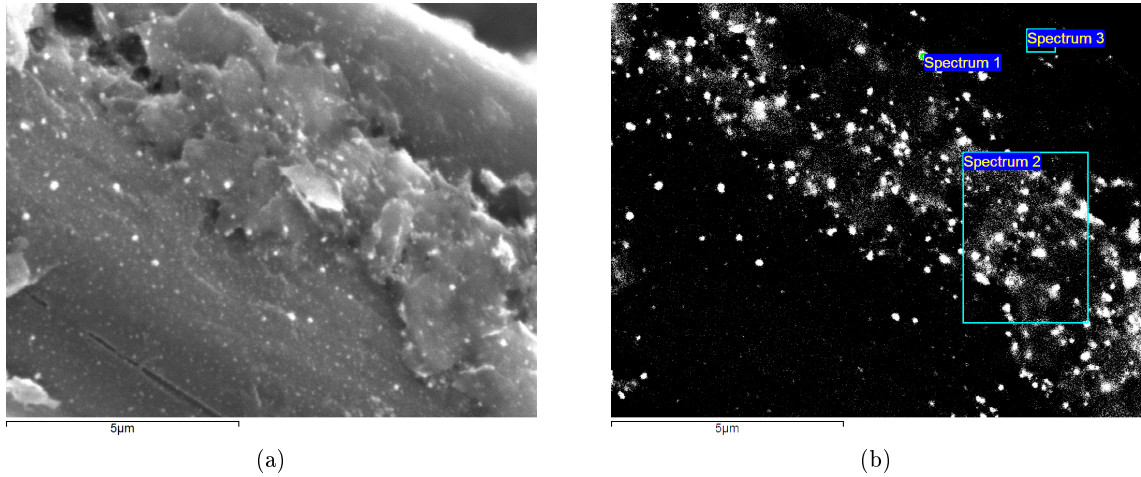


Abbildung 4.3.: REM-Aufnahmen von Kohlenstofffaser und Graphitflakes eines Kohlefasergeleges, auf das mittels Imprägnierungsroute Fe-Katalysator aufgebracht wurde (wärmebehandelt im Rohrofen, Charge 1: CFF_Fe R1): Sekundärelektronenbild (a), Rückstreuелеktronenbild mit eingezeichneten Aufnahmebereichen von EDX-Spektren (b)

Tabelle 4.1.: EDX-Ergebnisse der in Abbildung 4.3 b gekennzeichneten Bereiche, Angaben in At.%

Element (At.%)	C	O	Fe
Spectrum 1	91,04	2,28	6,68
Spectrum 2	94,99	2,75	2,27
Spectrum 3	95,75	3,61	0,64

dem des Ausgangsmaterials (Abbildung 4.4 a). Nach der Reduktion und Carbonisierung sind zusätzlich Peaks von α -Eisen zu erkennen. Die Reinheit der Ofenatmosphäre scheint sich allerdings stark auf die Zusammensetzung des Materials auszuwirken. Bei der Charge, die im Kammerofen prozessiert wurde (CFF_Fe K), ist mittels XRD Eisen nicht in elementarer Form, sondern nur als Fe_3O_4 nachweisbar (Abbildung 4.4 e). Es ist davon auszugehen, dass aufgrund des großen Volumens der Ofenkammer und des porösen oxidischen Isoliermaterials Restsauerstoff bzw. -feuchte nicht vollständig aus der Prozesskammer entfernt werden konnten und während der Wärmebehandlung zur Oxidation des Katalysators geführt haben. Geringere Unterschiede weisen verschiedene im Rohrofen prozessierte Chargen auf (CFF_Fe R). Bei Charge 2 (CFF_Fe R2, s. Abbildung 4.4 d) sind die Fe-Peaks relativ zu den Graphitpeaks stärker ausgeprägt als bei Charge 1 (CFF_Fe R1, Abbildung 4.4 c), was auf eine höhere Konzentration an kristallin vorliegendem Fe bei Charge 2 schließen lässt. Auch können bei Charge 2 Spuren von Fe_3O_4 aus dem Röntgenbeugungsmuster vermutet werden, während beim Material aus Charge 1 (Abbildung 4.4 c) keine Oxidverunreinigungen nachweisbar sind, jedoch geringe Anteile von Eisen-Kohlenstoff-Mischphasen nicht ausgeschlossen werden können. Neben Einflüssen der Ofenatmosphäre ist es außerdem möglich, dass sich Unterschiede in der Materialzusammensetzung durch die manuelle Imprägnierung der Kohlefasergelege im Labormaßstab ergeben, beispielsweise aufgrund stärkerer Ausfällungsneigung des Polymers bei höherer Luftfeuchtigkeit.

Die unterschiedlich stark ausgeprägten Reflexe bei $43,75^\circ 2\theta$, $50,96^\circ 2\theta$, $74,95^\circ 2\theta$ und $91,03^\circ 2\theta$ (s. Abbildung 4.4) stammen von rhomboedrischem Graphit, der metastabilen Phase von Graphit mit Stapelfolge A-B-C der Basalebenen. Die Peakverhältnisse von hexagonalem und rhomboedri-

schem Graphit variieren auch bei Messung verschiedener Proben des Ausgangsmaterials. Daher kann davon ausgegangen werden, dass sie von unterschiedlichen Verhältnissen zwischen rhomboedrischem und hexagonalem Graphit in den Graphitflakes der Kohlefasergelege herrühren und nicht durch die chemische Funktionalisierung bzw. Wärmebehandlung verursacht oder beeinflusst werden. Laut Literatur [36] kommt bis zu 40 % rhomboedrischer Graphit in natürlichen und synthetischen Materialien vor und wandelt sich erst bei Temperaturen $> 1300\text{ °C}$ in die thermodynamisch stabile hexagonale Graphitstruktur um.

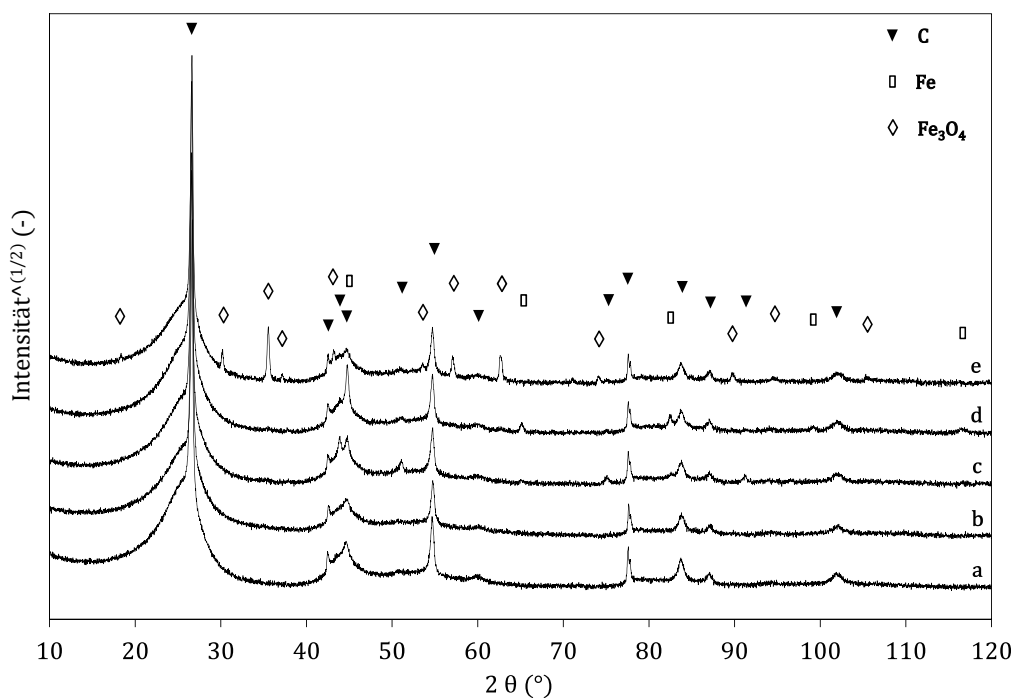


Abbildung 4.4.: Röntgendiffraktogramme von mit PAN/Fe-Lösung imprägniertem Kohlenstofffasergelege nach verschiedenen Prozessschritten: a) Ausgangsmaterial; b) nach Oxidation; nach Reduktion und Carbonisierung c) im Rohrofen, Charge 1 (CFF_Fe R1), d) im Rohrofen, Charge 2 (CFF_Fe R2), e) im Kammerofen (CFF_Fe K)

Thermische CVD Untersuchungen zur Abscheidung von Kohlenstoffnanofasern *in situ* auf CFF_Fe mittels thermischer CVD legen nahe, dass sich die Zusammensetzung des Katalysators auch auf die katalytische Aktivität des Substrats auswirkt. In einer Parameterstudie, bei der Precursorkonzentration, Volumenstrom und Prozesszeit variiert wurden, zeigte sich, dass sich neben der Prozesszeit die Substrateigenschaften am stärksten auf die erzielbare Beladung auswirken. Die Beladung wurde gravimetrisch über die Massenänderung der Probe bestimmt. Details zur Variation der Parameter sind in Tabelle A.2 auf Seite 135 aufgelistet. Da alle Versuche bei 700 °C und damit bei einer Prozesstemperatur weit unterhalb der Eutektikumtemperatur des Stoffsystems Eisen-Kohlenstoff (1147 °C) durchgeführt wurden, ist davon auszugehen, dass die Abscheidung von Kohlenstoffnanofasern über einen VSS-Mechanismus verlief.

Substratmaterialien, die im Kammerofen prozessiert wurden (CFF_Fe K), zeigen tendenziell bei sonst vergleichbaren Prozessbedingungen eine höhere Massenzunahme durch die Gasphasenab-

scheidung als im Rohrofen wärmebehandelte Substrate (CFF_Fe R). Wie aus REM-Aufnahmen erkennbar ist, geht die erhöhte Massenzunahme mit einer dichteren Bedeckung der Probe mit Kohlenstoffnanofasern einher (vgl. Abbildung 4.5 a und b). Daher wird davon ausgegangen, dass die Massenzunahme in erster Linie auf die Abscheidung von CNF zurückzuführen ist. Die eingeschränkte katalytische Aktivität von im Rohrofen behandelten Substraten deutet darauf hin, dass eine die Katalysatorpartikel umgebende dichte Kohlenstoffschicht wie eine Diffusionsbarriere wirkt, die verhindert, dass C-Atome aus der Gasphasenreaktion ins Innere der Fe-Partikel transportiert werden können, um dort den VSS-Mechanismus zum Wachstum von CNF in Gang zu setzen. Es ist anzunehmen, dass die oxidierenden Bedingungen, die zur Ausbildung von Fe_3O_4 führen, auch die Bedeckung von Katalysatorpartikeln mit amorphem Kohlenstoff aus der PAN-Pyrolyse verringern und dadurch die katalytische Aktivität erhöhen. An der Substratoberfläche freiliegende Fe_3O_4 -Partikel lassen sich bei $\leq 700^\circ\text{C}$ mit Hilfe von Wasserstoff reduzieren und stehen so als katalytisch aktive Zentren für die CNF-Synthese zur Verfügung.

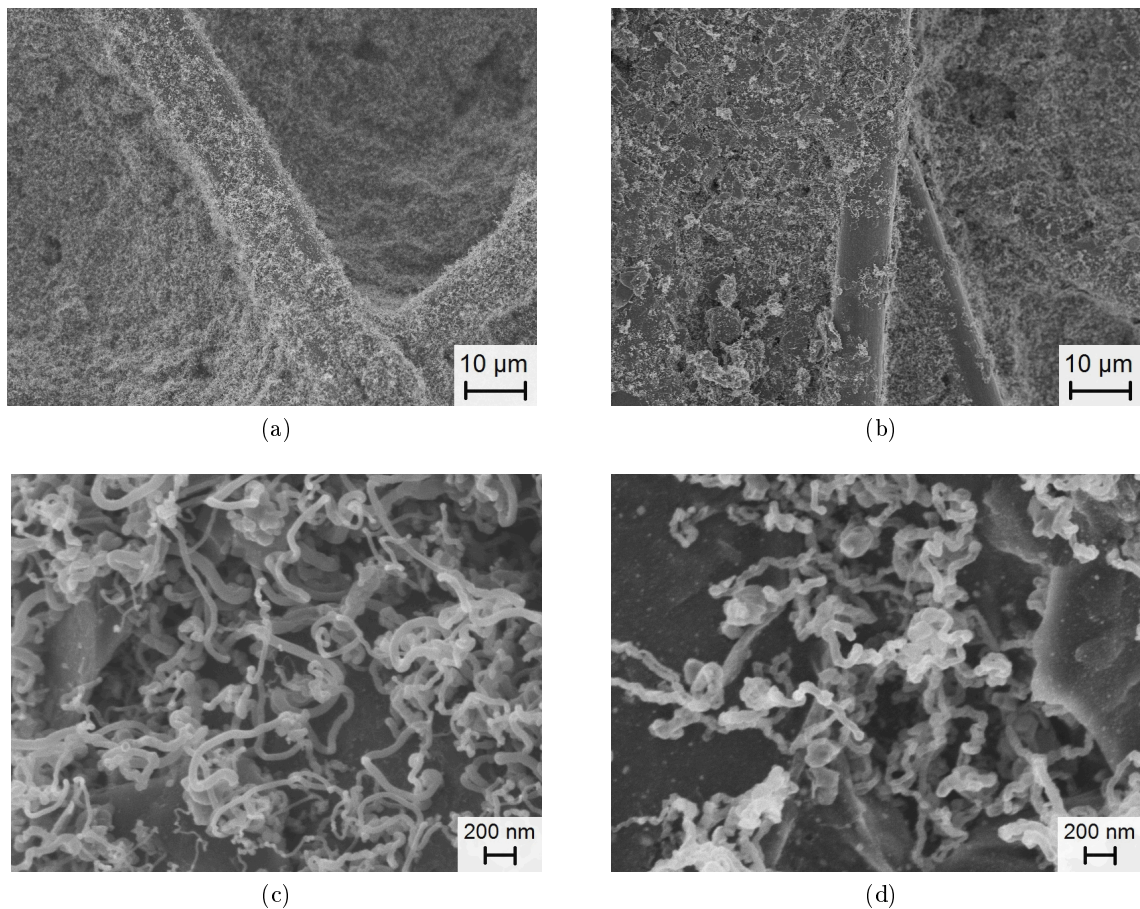


Abbildung 4.5.: REM-Aufnahmen von Kohlenstofffasergelegen mit *in situ* erzeugten Kohlenstoffnanofasern (CFF_CNf). Die Abscheidung von CNF erfolgte mittels thermischer CVD und Fe-Katalysator bei 700°C mit 3,5 Vol.% Ethen für 2 h und folgenden weiteren Parametern: a) und c) Substrat aus Charge CFF_Fe K, Gesamtvolumenstrom $61\text{ cm}^3/\text{s}$, 8,7 Gew.% Beladung; b) Substrat aus Charge CFF_Fe R2, Gesamtvolumenstrom $61\text{ cm}^3/\text{s}$, 5,5 Gew.% Beladung; d) Substrat aus Charge CFF_Fe R2, Gesamtvolumenstrom $122\text{ cm}^3/\text{s}$, 4,6 Gew.% Beladung. Bei der angegebenen Beladung handelt es sich um die erzielte Massenzunahme bezogen auf die Probenmasse nach der CVD.

Die mittels thermischer CVD abgeschiedenen Kohlenstoffstrukturen sind faserförmig und meist mehrfach gekrümmt, teilweise auch spiralförmig gebogen. Die Faseransätze gehen aus den als Katalysatorpartikel identifizierten Agglomeraten hervor (vgl. Abbildung A.2 auf Seite 135). REM-Untersuchungen ergaben, dass im Allgemeinen die Verteilung von abgeschiedenen Faserstrukturen auf der Probenoberseite dichter ist als auf der Probenunterseite und dass ihr Durchmesser überwiegend < 80 nm beträgt. Damit liegt der Faserdurchmesser im Bereich der Katalysatorpartikelgröße, was mit den in der Literatur beschriebenen Wachstumsmechanismen (vgl. 2.4.2) übereinstimmt. Die Länge ist aufgrund der gewundenen Struktur schwierig messbar, konnte an einzelnen weniger stark gekrümmten Fasern jedoch auf bis zu $1,8 \mu\text{m}$ abgeschätzt werden. Tendenziell scheint sich die Faserlänge mit steigender Precursorkonzentration, Beschichtungszeit und katalytischer Aktivität zu erhöhen. Während bei höherer katalytischer Aktivität des Substrats und geringerem Gesamtvolumenstrom Nanofasern mit glatter Oberfläche entstehen (s. Abbildung 4.5 c), begünstigen eine geringere katalytische Aktivität und ein höherer Volumenstrom die Ausbildung einer rauhen, teilweise porösen Oberflächenstruktur der Nanofasern (s. Abbildung 4.5 d). Die raue Oberflächenbeschaffenheit wird auf nicht-katalytische Abscheidung von Kohlenstoff auf der Oberfläche der Nanofasern bzw. eine Reaktion mit Wasserstoff zu gasförmigen Produkten zurückgeführt. REM-Untersuchungen zur Position des Katalysators in CNF-haltigen Proben weisen darauf hin, dass das Nanofaserwachstum über einen *tip growth mechanism* verläuft (vgl. Abbildung A.3 auf Seite 135).

PE-CVD Mit Hilfe plasmaunterstützter CVD konnten ebenfalls Kohlenstoffnanofasern *in situ* auf CFF_Fe abgeschieden werden. Wie Abbildung 4.6 a zeigt, ist ihre Morphologie vergleichbar mit der von CNF, die mittels thermischer CVD erzeugt wurden. Daher wird davon ausgegangen, dass die plasmaunterstützte Abscheidung im Wesentlichen über die gleichen Wachstumsmechanismen verläuft wie bei der thermischen CVD. Die Abscheideraten beim plasmaunterstützten Prozess sind allerdings wesentlich höher. Beladungen von 3 - 5 Gew.% wurden bei gleicher Gaszusammensetzung (3,5 Vol.% Ethen in Ar/H₂) und vergleichbaren Strömungsbedingungen bereits in 3 min erreicht. Außerdem ist die Variation der mittels PE-CVD abgeschiedenen Strukturen größer und deren Verteilung innerhalb der Probe weniger homogen. Dies hängt damit zusammen, dass die Prozessbedingungen im Mikrowellenreaktor schwieriger kontrollierbar sind als in einem resistiv beheizten Ofen. Durch die hohe elektrische Feldstärke im Monomodendresonator und die elektrische Leitfähigkeit der Kohlenstoffprobe kommt es zu lokal erhöhter Absorption der Mikrowellenenergie. Durch den ungleichmäßigen Energieeintrag entsteht eine inhomogene Temperaturverteilung im Reaktionsraum, die während der Versuche optisch in Form von *hot spots* erkennbar war. Erschwerend kommt hinzu, dass sich die Mikrowellenabsorption im Laufe des Prozesses durch die Abscheidung elektrisch leitfähigen Materials verändert, was wiederum die Temperaturverteilung beeinflusst. So konnten vereinzelt auch Bereiche mit sehr langen ($> 2 \mu\text{m}$) und dünnen Nanofasern (< 30 nm), aber auch Fasern mit einer Dicke von > 400 nm festgestellt werden. Die Rauheit der Oberfläche nimmt tendenziell mit größerem Faserdurchmesser zu, was die Annahme stützt, dass sie durch ein radiales Wachstum der Nanofasern verursacht wird. Neben faserartigen Strukturen sind häufig auch partikuläre Abscheidungen zu finden (s. Abbildung 4.6 b). Deren Entstehung ist auf homogene Keimbildung in der Gasphase zurückzuführen, die wegen der schwankenden Temperaturverteilung im Plasmaprozess nicht unterdrückt werden konnte. Zur Selektivität der Abscheidung von CNF mittels PE-CVD können daher keine Angaben gemacht werden. Ebenso ist es schwierig zu beurteilen, ob die Plasmabedingungen das katalytische CNF-Wachstum begünstigen oder ob die erhöhte Abscheiderate nur auf simultan ablaufende nicht-katalytische Abscheideprozesse zurückzuführen ist.

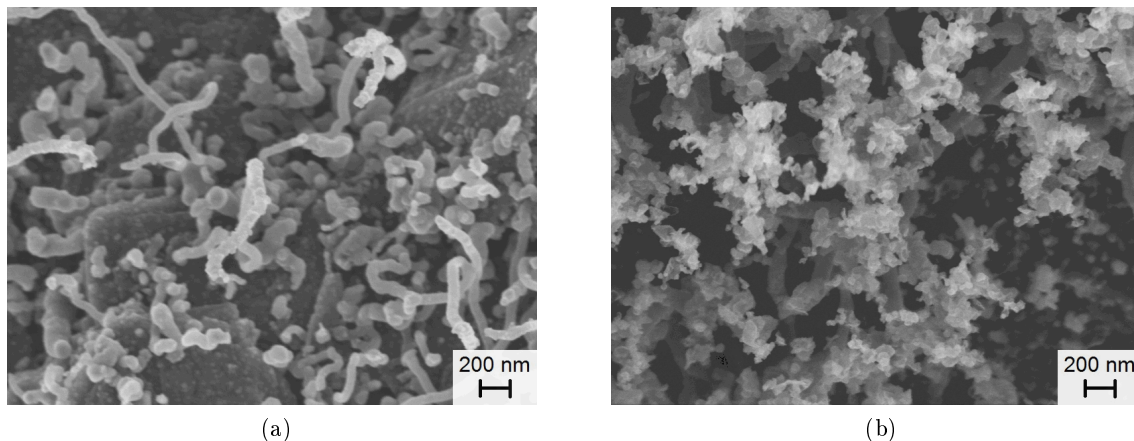


Abbildung 4.6.: Kohlenstoffnanostrukturen, die mittels plasmaunterstützter CVD *in situ* auf mit Fe-Katalysator funktionalisiertem Kohlenstofffasergelege erzeugt wurden: a) katalytisch abgeschiedene Kohlenstoffnanofasern, b) Kohlenstoffpartikel aus homogener Gasphasenreaktion

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der atomare Aufbau der abgeschiedenen Kohlenstoffstrukturen nicht näher untersucht. Aufgrund des äußeren Durchmessers von überwiegend > 30 nm und der teilweise unregelmäßigen Oberflächenbeschaffenheit ist allerdings davon auszugehen, dass es sich bei den faserförmigen Abscheidungen nicht um Kohlenstoffnanoröhrchen, sondern um Kohlenstoffstrukturen geringerer kristalliner Ordnung bzw. mit hoher Defektdichte handelt. Im folgenden wird daher weiterhin der Begriff *Kohlenstoffnanofaser (CNF)* für die mittels CVD abgeschiedenen faserförmigen Kohlenstoffstrukturen verwendet. Für die Eigenschaften der Kompositmaterialien ist anzunehmen, dass der innere Aufbau der nanoskaligen Kohlenstoffelemente ohnehin nur eine untergeordnete Rolle spielt, worauf die in 4.1.3 dargestellten Ergebnisse hinweisen.

4.1.2. Oberflächeneigenschaften

Für Elektrodenmaterialien spielt die spezifische Oberfläche eine entscheidende Rolle, da sie maßgeblich die Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt bestimmt. Im Falle von Kompositelektrodenmaterialien limitiert die Oberfläche des Substrats außerdem die Menge an Aktivmaterial, die damit verbunden werden kann. Daher wurde angestrebt, die spezifische Oberfläche selbsttragender Substratmaterialien durch die Modifikation ihrer hierarchischen Struktur zu erhöhen und somit eine größere Oberfläche für die Kontaktierung des Siliciums zu schaffen.

Abbildung 4.7 vergleicht die nach der BET-Methode bestimmten spezifischen Oberflächen der in 4.1.1 beschriebenen selbsttragenden Substratvarianten in Abhängigkeit des jeweiligen CNT- bzw. CNF-Gehalts. Im Fall der *in situ* katalytisch abgeschiedenen Kohlenstoffnanofasern (CFF_CNF) bezieht sich der angegebene CNF-Gehalt auf die komplette durch den CVD-Prozess erzielte Massenzunahme. Wegen der höheren Selektivität der CNF-Abscheidung sind daher bei diesem Vergleich nur mittels thermischer CVD hergestellte Proben berücksichtigt. Der Anteil an pyrolysiertem PAN, der bei den Imprägnierungsmethoden auf dem Substrat zurückbleibt, ist nicht im angegebenen CNT/CNF-Gehalt enthalten.

4. Ergebnisse

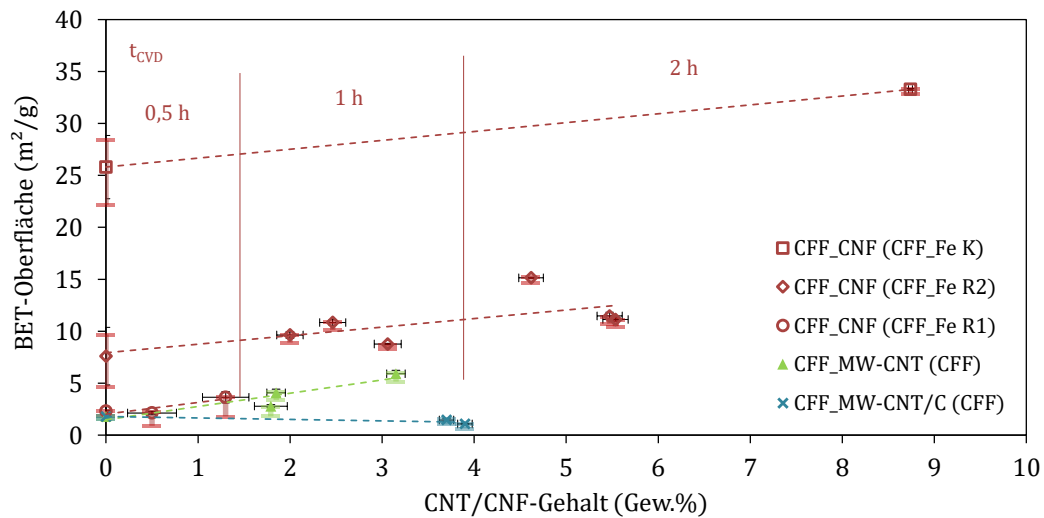


Abbildung 4.7.: BET-Oberfläche von Kohlenstoffasergelege (CFF) mit modifizierter hierarchischer Struktur als Funktion des Gehalts an MW-CNT bzw. CNF: CFF_MW-CNT/C - mit MW-CNT und PAN imprägniertes und wärmebehandeltes CFF; CFF_MW-CNT - mit MW-CNT vakuuminfiltiertes CFF; CFF_CNf - PAN/Fe-imprägniertes und wärmebehandeltes CFF (CFF_Fe) mit katalytisch aufgewachsenen CNF. In Klammern angegeben sind Art bzw. Charge des Substratmaterials, das als unmodifizierter Referenz (0 Gew.% CNT/CNF) der jeweiligen Datenreihe herangezogen wurde: CFF - unbehandeltes Ausgangsmaterial; CFF_Fe R1 - im Rohrofen wärmebehandelt, Charge 1; CFF_Fe R2 - im Rohrofen wärmebehandelt, Charge 2; CFF_Fe K - im Kammerofen wärmebehandelt.

Aus Abbildung 4.7 wird deutlich, dass keine Oberflächenerhöhung erzielt werden kann, wenn MW-CNT überwiegend in amorphem Kohlenstoff eingebettet sind, wie das bei CFF_MW-CNT/C der Fall ist. Liegen MW-CNT oder CNF hingegen frei zugänglich in der Probe vor, nimmt die BET-Oberfläche näherungsweise linear mit dem MW-CNT- bzw. CNF-Gehalt zu. Im Fall von katalytisch abgeschiedenen CNF (CFF_CNf) beträgt die Oberflächenzunahme ca. 0,8 bis 1,1 m²/g pro Gew.% CNF. Bei Proben mit vakuuminfiltierten MW-CNT (CFF_MW-CNT) steigt die Oberfläche um ca. 1,3 m²/g pro Gew.% MW-CNT und damit etwas stärker als bei CNF-haltigen Proben. Der Unterschied beruht auf den kleineren Abmessungen von MW-CNT, die bei Annahme vergleichbarer Dichte ein größeres Verhältnis von Oberfläche zu Masse aufweisen als CNF. Die schwarzen Fehlerbalken geben die Standardabweichungen aus mehreren Messungen an. Bei den farbigen Balken handelt es sich um die Konfidenzintervalle der BET-Messwerte (vgl. 3.5.1).

Bei CFF_CNf fällt auf, dass die absoluten spezifischen Oberflächenwerte stark vom eingesetzten Substrat abhängen und dass bereits die mit PAN/Fe imprägnierten und wärmebehandelten Kohlefasersubstrate (CFF_Fe) verschiedener Chargen stark unterschiedliche BET-Werte aufweisen. Sowohl von unmodifiziertem Ausgangsmaterial (CFF) als auch von im Kammerofen (CFF_Fe K) und von im Rohrofen wärmebehandelten Substraten der Charge 2 (CFF_Fe R2) wurden BET-Messungen an verschiedenen Stellen durchgeführt. Die wesentlich größeren Standardabweichungen und Konfidenzintervalle von bis zu $\pm 4 \text{ m}^2/\text{g}$ bei CFF_Fe K und CFF_Fe R2 im Vergleich zu Abweichungen von max. $\pm 0,3 \text{ m}^2/\text{g}$ beim Ausgangsmaterial CFF zeigen, dass bei CFF_Fe-Substraten auch Variationen der Oberflächeneigenschaften innerhalb einer Substratcharge auftreten. Aus der guten Übereinstimmung des Konfidenzintervalls mit der Standardabweichung lässt sich schlussfolgern, dass Messfehler vernachlässigt werden können und die tatsächlichen

Materialeigenschaften ursächlich für die Abweichungen der Oberflächenwerte sind. Die Erhöhung der spezifischen Oberfläche mit zunehmendem CNF-Gehalt verläuft linear innerhalb des Konfidenzbereichs des jeweiligen Substrats.

Ein Vergleich von REM-Aufnahmen der Fe-haltigen Substratmaterialien verschiedener Chargen zeigt deutliche Unterschiede in deren Oberflächenstruktur. Während die Oberfläche von CFF_Fe R1 (Abbildung 4.3 a auf Seite 59) vergleichsweise glatt und dicht erscheint, wirkt die Oberfläche von CFF_Fe R2 (Abbildung 4.8 a) wesentlich stärker strukturiert. Die aus pyrolysiertem PAN entstandene amorphe Kohlenstoffschicht von CFF_Fe K (Abbildung 4.8 b) weist eine deutlich poröse Struktur auf. Die stärker ausgeprägte Oberflächenstruktur von Substraten, deren Wärmebehandlung in mutmaßlich weniger inerte Atmosphäre stattgefunden hat (CFF_Fe R2 und insbesondere CFF_Fe K) stützt die Annahme, dass oxidierende Bedingungen bei der Wärmebehandlung zu einer Teiloxidation/Methanisierung des Kohlenstoffs während der PAN-Pyrolyse führen, was mit einer Erhöhung der spezifischen Oberfläche einhergeht. Die damit in Zusammenhang stehende erhöhte katalytische Aktivität der Substrate (vgl. 4.1.1) steht ebenfalls in Übereinstimmung mit den in Abbildung 4.7 gezeigten Daten. So können auf CFF_Fe K innerhalb von 2 h 8,7 Gew.% CNF abgeschieden werden, wohingegen der CNF-Gehalt bei Abscheidung auf Substrat CFF_Fe R2 unter vergleichbaren Prozessbedingungen nur 5,5 Gew.% beträgt. Details zu den Prozessparametern der CNF-Synthese liefert Tabelle A.2 auf Seite 135.

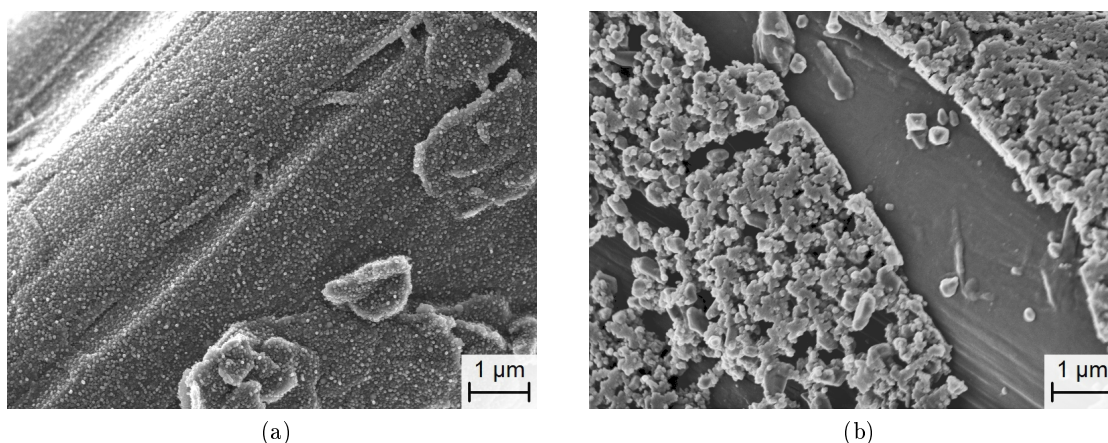


Abbildung 4.8.: REM-Aufnahmen von mit PAN/Fe imprägniertem Kohlenstofffasergelege: a) wärmebehandelt im Rohrofen, Charge 2 (CFF_Fe R2); b) wärmebehandelt im Kammerofen (CFF_Fe K)

Zusammenfassend lässt sich schlussfolgern, dass sowohl die mechanische Einbringung von MW-CNT mittels Vakuumfiltration, als auch die *in situ* katalytische Abscheidung von Kohlenstoffnanofasern dazu geeignet sind, die spezifische Oberfläche selbsttragender Kohlenstoffsubstrate auf Basis des eingesetzten Kohlenstofffasergeleges zu erhöhen. Durch Modifikation geringoberflächiger Ausgangssubstrate ($\leq 5 \text{ m}^2/\text{g}$) konnte eine Steigerung der BET-Oberfläche auf das Zweibis Dreifache erreicht werden. Es zeigte sich, dass bei CFF_CNf die erzielbare absolute Oberfläche allerdings stark von der Vorbehandlung des Fe-haltigen Substratmaterials abhängt.

4.1.3. Elektrische Leitfähigkeit

Die als selbsttragende Substrate für C/Si-Kompositelektroden eingesetzten Kohlenstoffmaterialien sollen gleichzeitig als Stromkollektor fungieren. Daher wurde untersucht, inwieweit sich die

4. Ergebnisse

Modifikation ihrer hierarchischen Struktur auf ihre elektrischen Eigenschaften auswirkt.

Für diese Untersuchung wurde auch der Einfluss der Verarbeitungsschritte betrachtet, die bei den Imprägnierungsmethoden zur thermochemischen Einbringung von MW-CNT (CFF_MW-CNT/C) und zur Funktionalisierung von CFF mit Fe-Katalysator (CFF_Fe) angewendet wurden. Im Gegensatz zu CFF_MW-CNT/C wurde bei den mit PAN/Fe-Lösung imprägnierten Proben überschüssige Polymerlösung mit Hilfe eines Kalanders entfernt (CFF_Fe(kal.)). Um den Einfluss der Kalandrierung auf die elektrische Leitfähigkeit zu beurteilen, wurden zum Vergleich auch nicht kalandrierte Proben (CFF_Fe(n.kal.)) hergestellt und untersucht. Der Grad der Umwandlung des als Binder eingesetzten PAN zu Kohlenstoff während der Wärmebehandlung wurde anhand des Stickstoffgehalts quantifiziert. Dazu wurden Proben nach verschiedenen Wärmebehandlungsstufen aus dem Prozess entnommen und deren Stickstoffgehalt anhand von EDX-Messungen abgeschätzt.

Abbildung 4.9a stellt die elektrische Durchtrittsleitfähigkeit σ der mittels Imprägnierung hergestellten Materialvarianten CFF_MW-CNT/C, CFF_Fe(n.kal.) und CFF_Fe(kal.) im Vergleich zum unmodifizierten Ausgangsmaterials CFF und in Abhängigkeit des Stickstoffgehalts dar. Es zeigt sich, dass bei allen Materialien erwartungsgemäß der Stickstoffgehalt mit fortschreitender Wärmebehandlung ab- und die elektrische Leitfähigkeit zunimmt. Die Unterschiede im Stickstoffgehalt der oxidierten Proben korrelieren mit deren Zusammensetzung. Der geringere Stickstoffgehalt von CFF_Fe(kal.) kommt durch den geringeren Anteil an Polymerbeschichtung (ca. 15 Gew.%) im Vergleich zu CFF_Fe(n.kal.) (ca. 30 Gew.%) zustande. Wegen der im Vergleich zur PAN/Fe-Lösung höheren Viskosität der MW-CNT/PAN-Dispersion verbleibt nach dem Abtropfen mehr Polymerdispersion in der Probe, so dass sich bei CFF_MW-CNT/C nach der Oxidation mit ca. 45 Gew.% ein höherer Beschichtungsanteil ergibt als bei CFF_Fe(n.kal.). Trotz des höheren Beschichtungsanteils weist CFF_MW-CNT/C einen geringeren Stickstoffgehalt auf, was auf die im Polymer enthaltenen MW-CNT (ca. 7 Gew.%) zurückzuführen ist.

Mittels REM-Aufnahmen an Probenquerschnitten konnte nachgewiesen werden, dass über den gesamten Probenquerschnitt eine homogene Bedeckung von Kohlenstofffasern und Graphitflakes mit Polymer erfolgt. Dabei zeigte sich auch, dass CFF_MW-CNT/C die größte Polymerschichtdicke aufweist. Dies wird als Grund für die verringerte elektrische Leitfähigkeit im Vergleich zu den oxidierten CFF_Fe-Proben angesehen.

Mit zunehmender Umwandlung des Polymers zu Kohlenstoff steigt zwar bei allen Substratvarianten die Leitfähigkeit, aber auch bei vollständig carbonisierten Proben ist der Einfluss der Kalandrierung noch erkennbar. Je größer der Gehalt an carbonisiertem PAN und damit dessen Schichtdicke ist, desto geringer bleibt die elektrische Leitfähigkeit nach abgeschlossener Wärmebehandlung. Lediglich kalandrierte CFF_Fe-Proben erreichen die elektrische Leitfähigkeit des unmodifizierten Ausgangsmaterials. Es ist also davon auszugehen, dass der aus PAN-Pyrolyse während der Wärmebehandlung entstandene Kohlenstoff eine geringere Leitfähigkeit als die Bestandteile des unmodifizierten Kohlefasergeleges aufweist und durch die gleichmäßige Umhüllung des Kohlefasergeleges die elektrische Perkolation behindert. Dies wird auf die vergleichsweise geringe Maximaltemperatur von 1100 °C bei der Carbonisierung zurückgeführt. Bei der Herstellung kommerzieller Kohlefasergelege kommen während des sogenannten Graphitisierungsprozesses Temperaturen ≥ 2000 °C zum Einsatz, die die Ausbildung einer lamellaren Struktur des PAN-basierten Kohlenstoffs und damit eine höhere elektrische Leitfähigkeit bewirken [91, S. 522].

Abbildung 4.9 b vergleicht die elektrische Durchtrittsleitfähigkeit vollständig prozessierter selbsttragender Kohlenstoffsubstrate in Abhängigkeit ihres CNT- bzw. CNF-Gehalts miteinander. Dabei fällt auf, dass unabhängig vom CNT- bzw. CNF-Gehalt sowohl CFF_MW-CNT- als auch

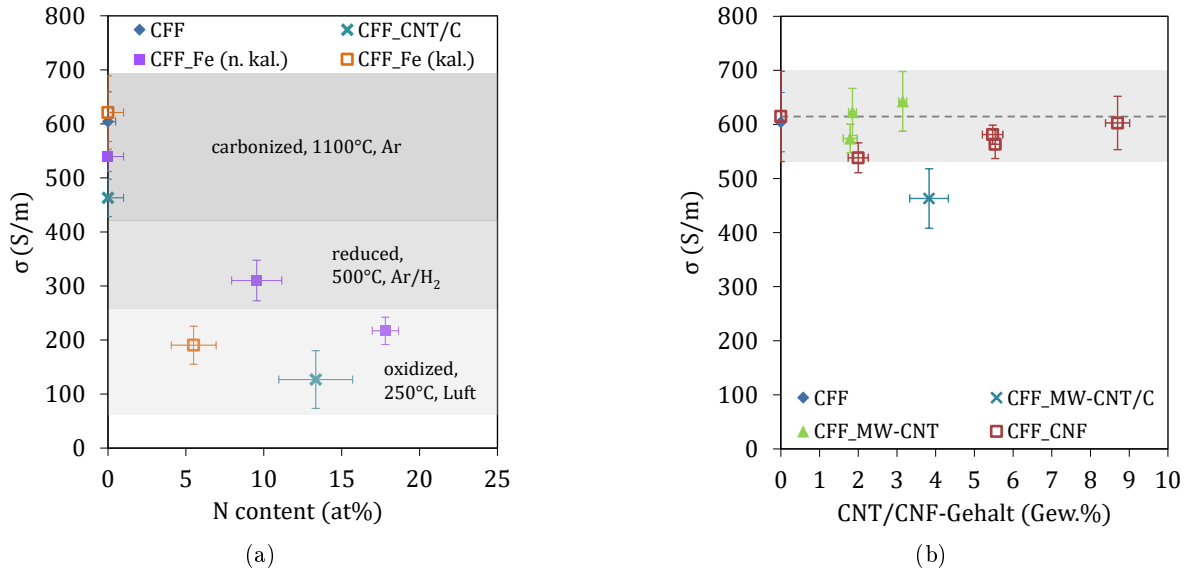


Abbildung 4.9.: Spezifische Durchtrittsleitfähigkeit σ der mittels Imprägnierungsmethode hergestellten Materialvarianten in Abhängigkeit des Stickstoffgehalts und der Wärmebehandlungsstufen (a), der vollständig prozessierten modifizierten selbsttragenden Substratmaterialien in Abhängigkeit des CNT- bzw. CNF-Gehalts. Die graue Markierung verdeutlicht die Leitfähigkeit der Ausgangsmaterialien unter Berücksichtigung der Standardabweichung (b)

CFF_CNF-Proben im Leitfähigkeitsbereich der Ausgangsmaterialien liegen. Lediglich die Leitfähigkeit von CFF_MW-CNT/C liegt deutlich unterhalb dieses Bereichs.

Daraus lässt sich schließen, dass weder MW-CNT noch CNF als kleinste Elemente der hierarchischen Struktur zusätzliche perkolierende Pfade in den modifizierten Substratmaterialien schaffen können. Die elektrische Leitfähigkeit wird von der Basisstruktur dominiert. Umhüllt eine dichte Schicht geringerer elektrischer Leitfähigkeit die Basisstruktur, werden Kontaktstellen zu den Messelektroden und innerhalb des Substrats blockiert und somit der Übergang zum perkolierenden Netzwerk der Basisstruktur erschwert. Wie im Fall von CFF_MW-CNT/C ist eine geringere Durchtrittsleitfähigkeit die Folge.

4.1.4. Mechanische Stabilität

Untersuchungen der mechanischen Stabilität hierarchisch modifizierter Kohlefasergerlege mittels Ultraschallbelastungstests (vgl. 3.5.3) wurden durchgeführt, um die Anbindung der zusätzlich eingebrachten Strukturelemente an das Basissubstrat zu beurteilen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.10 dargestellt.

Die Masse unmodifizierter Ausgangsmaterialien (0 Gew.% CNT/CNF) nimmt durch die Ultraschallbehandlung um bis zu 2 Gew.% ab, was vor allem auf die Ablösung von Graphitflakes und von Faserbruchstücken an den Schnittkanten der Probe zurückgeführt wird. Sind MW-CNT durch amorphen Kohlenstoff mit dem Fasergerlege verbunden (CFF_MW-CNT/C), tritt im Vergleich zum Ausgangssubstrat kein weiterer signifikanter Massenverlust auf.

Sowohl bei CFF_MW-CNT als auch bei CFF_CNF gibt es einen näherungsweise linearen Zusammenhang zwischen der Abnahme der Gesamtmasse und dem CNT- bzw. CNF-Gehalt. Bei Proben mit vakuuminfiltrierten MW-CNT (CFF_MW-CNT) liegt das Verhältnis aus Massen-

4. Ergebnisse

verlust und MW-CNT-Gehalt bei ca. 0,9, weshalb davon auszugehen ist, dass die eingebrachten MW-CNT durch die Ultraschallbelastung nahezu vollständig aus der Probe entfernt werden. Proben mit katalytisch abgeschiedenen CNF (CFF_CNf) zeigen einen geringeren Massenverlust bezogen auf den CNF-Gehalt. Die Abnahme der Gesamtmasse um ca. 0,3% pro Gew.% CNF lässt vermuten, dass nach dem Ultraschallbelastungstest ca. 70 % CNF in der Probe zurückbleiben.

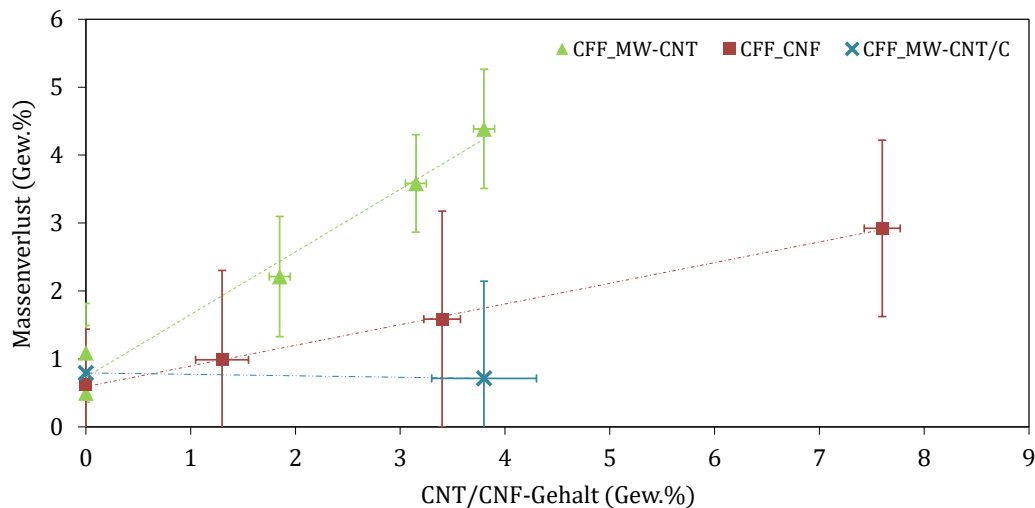


Abbildung 4.10.: Massenverlust von modifizierten Kohlefasersubstraten nach 20-minütigem Ultraschallbelastungstest in Abhängigkeit des CNT- bzw. CNF-Gehalts

Es bestätigt sich also die Annahme, dass die physikalischen Wechselwirkungen zwischen MW-CNT und dem Fasergelege im Falle von CFF_MW-CNT nur eine schwache Anbindung ermöglichen. Der aus PAN-Pyrolyse entstandene Kohlenstoff kann sowohl mit dem Kohlenstoffsubstrat als auch mit MW-CNT bzw. Fe-Ausscheidungen chemische Bindungen eingehen und sorgt somit für eine hervorragende Anbindung der Komponenten untereinander wie im Fall von CFF_MW-CNT/C. Die Anbindung katalytisch abgeschiedener CNF an das Substrat erfolgt ebenfalls über chemische Bindungen, was die vergleichsweise gute mechanische Stabilität von CFF_CNf erklärt.

4.2. C/Si-Komposite

In diesem Abschnitt werden die Eigenschaften von C/Si-Kompositen beschrieben, die auf Basis partikulärer und selbsttragender Kohlenstoffsubstrate mittels chemischer Gasphasenabscheidung von Silicium im Mikrowellenmonomodenreaktor erzeugt wurden. Auf die im Multimodenreaktor hergestellte Probe, die für elektrochemische Untersuchungen verwendet wurde, wird in 4.4.2 eingegangen.

Einen Überblick über die im Folgenden beschriebenen Si-beschichteten Materialvarianten und deren Nomenklatur gibt Abbildung 4.11. Wenn nicht anderweitig gekennzeichnet, beziehen sich prozentuale Angaben des Siliciumgehalts auf den Massenanteil.

Als partikuläre Substrate zur Abscheidung von Silicium kamen Kohlenstofffasern (CF) und Agglomerate aus *Multiwall Carbon Nanotubes* (MW-CNT) zum Einsatz. Sowohl unmodifizierte als auch hierarchisch modifizierte Kohlenstofffasergelege (CFF) wurden als selbsttragende Substrate eingesetzt. Von den hierarchisch modifizierten Substraten wurden Kohlefasergelege mit vakuumfiltrierten MW-CNT (CFF_MW-CNT) und mit *in situ* katalytisch aufgewachsenen

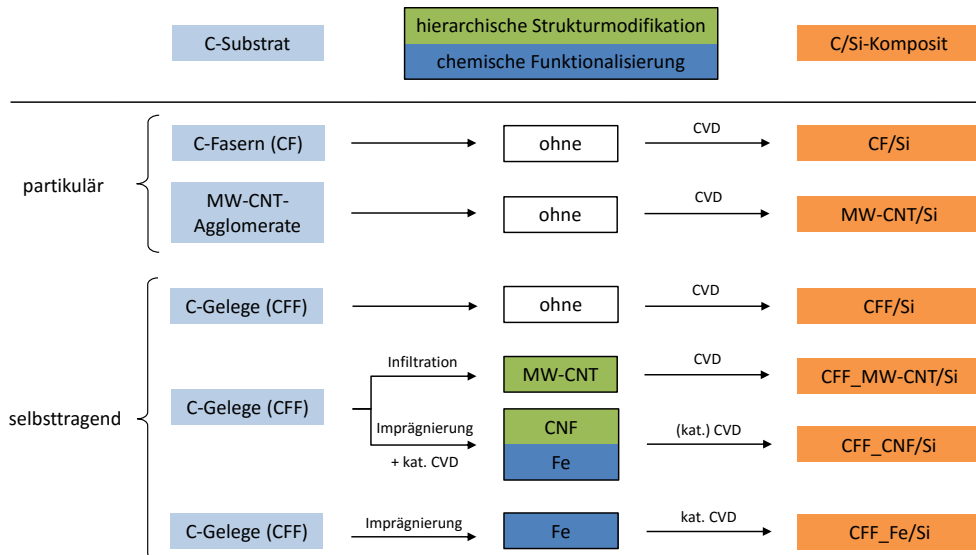


Abbildung 4.11.: Schematische Übersicht der mittels chemischer Gasphasenabscheidung von Silicium hergestellten C/Si-Kompositvarianten

Kohlenstoffnanofasern (CFF_CN) zu C/Si-Kompositen weiterverarbeitet. Wegen ihrer geringen spezifischen Oberfläche und der schlechteren elektrischen Leitfähigkeit im Vergleich zum Ausgangsmaterial wurden Kohlefasergelege, in die MW-CNT mit Hilfe von PAN-Imprägnierung eingebracht waren (CFF_MW-CNT/C), als Substratmaterialien nicht weiter in Betracht gezogen. Um den Einfluss der chemischen Funktionalisierung auf die Abscheidung von Silicium zu untersuchen, wurden außerdem Fe-haltige Kohlenstofffasergelege ohne hierarchische Strukturmodifikation (CFF_Fe) mit Silicium beschichtet.

Ziel der CVD-Beschichtung war es, möglichst nanoskalige Siliciumstrukturen mit guter Anbindung zum Substrat abzuscheiden, um die elektrische Kontaktierung zwischen Substrat und Aktivmaterial zu gewährleisten und während der elektrochemischen Zyklisierung auftretende mechanische Spannungen zu reduzieren. Untersucht wurde daher insbesondere der Einfluss der hierarchischen Struktur des Substrats auf Morphologie, spezifische Oberfläche und elektrische Leitfähigkeit der C/Si-Komposite.

Bei Belastungstests durch Ultraschallbeaufschlagung (vgl. 3.5.3) an selbsttragenden C/Si-Kompositen mit 15 bis 35 Gew.% Silicium traten verhältnismäßig geringe Massenverluste von ca. 1 - 5 Gew.% der Gesamtmasse auf. Eine klare Abhängigkeit des Massenverlusts vom Si-Gehalt, von der Art des Substrats oder den Parametern der Si-Abscheidung war nicht erkennbar. Die Ergebnisse können aber zumindest als Hinweis angesehen werden, dass das mittels CVD abgeschiedene Silicium eine vergleichsweise gute Anbindung an das Kohlenstoffsubstrat aufweist.

4.2.1. Morphologie und Zusammensetzung

Partikuläre C/Si-Komposite Mit MW-CNT-Agglomeraten und Kohlenstofffasern kamen als partikuläre Substrate zwei Kohlenstoffmaterialien zum Einsatz, die sich in ihrer Struktur und den damit einhergehenden Eigenschaften, insbesondere ihrer spezifischen Oberfläche (vgl. 4.2.2), stark unterscheiden. Im Fokus der Untersuchung stand, inwieweit sich diese Eigenschaften auf die erzielbare Größe und Anbindung des abgeschiedenen Siliciums auswirken.

Bei Versuchen mit Kohlenstofffasern stellte es sich aufgrund des großen Aspektverhältnisses der Fasern als schwierig dar, eine gute Fluidisierung während der Si-Beschichtung aufrechtzuerhal-

4. Ergebnisse

ten. Daher kam es zu einer inhomogenen Beschichtung der Fasern, wie Abbildung 4.12 a für eine Probe mit durchschnittlich 18 Gew.% Silicium verdeutlicht. Mittels REM wurden neben nahezu unbeschichteten Fasern Abscheidungen unterschiedlicher Struktur beobachtet. Diese reichen von einer inselartigen Beschichtung mit Partikeln < 100 nm (vgl. Abbildung A.5 b, S. 138) bis zu groben Abscheidungen mit scharfkantiger Kontur und einer Größe von ca. $1\text{ }\mu\text{m}$ (vgl. Abbildung A.5 a, S. 138), bei denen es sich ihrer äußeren Erscheinung nach zu urteilen vermutlich um Si-Einkristalle handelt. Abbildung 4.12 b zeigt eine Faser von CF + 18% Si, die eine dichte Siliciumbeschichtung mit unregelmäßiger, kantiger Struktur aufweist und von einigen globularen, teilweise stark facettierten Partikeln bedeckt ist.

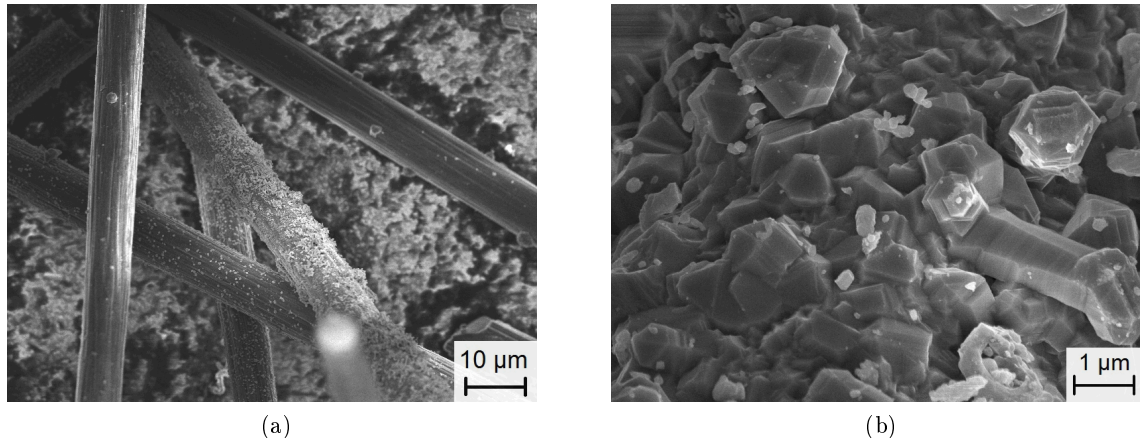


Abbildung 4.12.: REM-Aufnahmen von CF + 18% Si: inhomogen beschichtete Kohlenstofffasern (a), Detailaufnahme einer stark beschichteten Faser (b)

Die industrielle Herstellung der verwendeten MW-CNT-Agglomerate erfolgt in einem Wirbelschichtprozess. Das Material weist daher eine exzellente Fluidisierbarkeit auf. Zum Vergleich mit CF + 18% Si ist in Abbildung 4.13 ein MW-CNT/Si-Komposit mit ca. 20 Gew.% Si dargestellt. Trotz der Agglomeratgröße von bis zu 1 mm war es möglich, mithilfe des eingesetzten mikrowellenunterstützten Wirbelschichtverfahrens Silicium im Inneren der MW-CNT-Agglomerate abzuscheiden. Zum einen fand dabei eine gleichmäßige geschlossene Beschichtung der einzelnen MW-CNT statt, die in REM-Aufnahmen an einer Zunahme des äußeren Faserdurchmessers auf bis zu 30 nm und an einer Aufrauhung der Faseroberfläche erkennbar ist. Die von Silicium umhüllten MW-CNT können daher als sogenannte Kern-Mantel-Strukturen (engl. *core-sheath structure*) angesehen werden. Bei einer Mikrowellenleistung von 1200 W und einer durchschnittlichen Feststofftemperatur von 770 °C schieden sich zudem globulare Partikel einer Größe von bis zu 100 nm im Inneren der Agglomerate (s. Abbildung 4.13 b) und Kristalle einer Größe von teilweise $> 1\text{ }\mu\text{m}$ (s. Abbildung 4.13 a) auf deren äußerer Oberfläche ab. Bei geringerer Mikrowellenleistung und damit einhergehender geringerer Feststofftemperatur unterblieb die Bildung partikulärer Sekundärstrukturen (vgl. Abbildung A.6, S. 138), die daher auf eine homogene Gasphasenreaktion des Si-Precursors zurückgeführt wird.

Abbildung 4.14 vergleicht die Röntgenbeugungsmuster von CF + 18% Si und von MW-CNT + 20% Si mit denen ihrer Ausgangsmaterialien. Daraus geht hervor, dass beide C/Si-Komposite kristallines Silicium enthalten. Die breiten Reflexe der Ausgangsmaterialien sind auf die amorphe Struktur der Kohlenstofffasern bzw. die nanokristalline Struktur der MW-CNT zurückzuführen. Trotz vergleichbaren Si-Gehalts treten nur bei MW-CNT + 20% Si deutliche Reflexe von SiC auf, die sich auch bei mit geringerer Mikrowellenleistung (900 W) hergestellten MW-CNT/Si-Kompositen nachweisen lassen. Nach Erkenntnissen von WOLF [70, S. 65, S. 71-72] bildet sich bei Si-Abscheidung auf Kohlenstofffasersubstraten mittels PE-CVD an der Grenzfläche zwischen

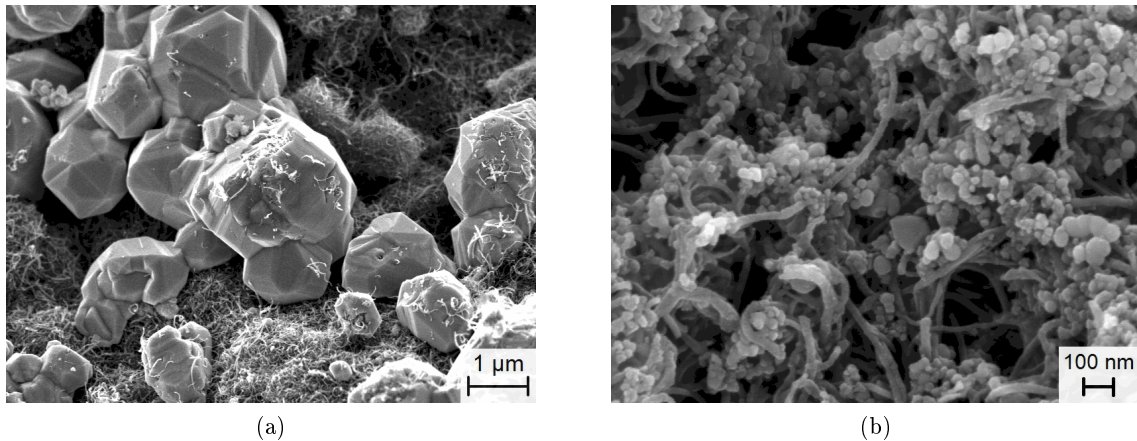


Abbildung 4.13.: REM-Aufnahmen von MW-CNT + 20% Si : äußere Agglomeratoberfläche mit µm-großen Siliciumkristallen (a), Si-beschichtete MW-CNT und nm-große Si-Partikel im Inneren der Agglomerate (b)

Substrat und Si-Beschichtung Siliciumcarbid aus und sorgt somit für eine gute Anbindung des Siliciums an das Kohlenstoffsubstrat. Daher ist anzunehmen, dass der tatsächliche SiC-Gehalt von MW-CNT/Si-Kompositen wegen der größeren spezifischen Oberfläche von MW-CNT im Vergleich zu Kohlenstofffasern (vgl. 4.2.2) bei gleicher Prozesstemperatur und -dauer höher ist. Zudem nimmt die Intensität der Röntgenstrahlung mit zunehmender Eindringtiefe ab. Daher ist von einer mehrere µm dicken Siliciumschicht bedecktes SiC, wie es bei stark beschichteten Kohlenstofffasern vermutlich vorliegt, mittels XRD kaum detektierbar. Ob zusätzlich Anteile an amorphem Silicium oder Siliciumoxid vorliegen, wurde nicht weiter untersucht.

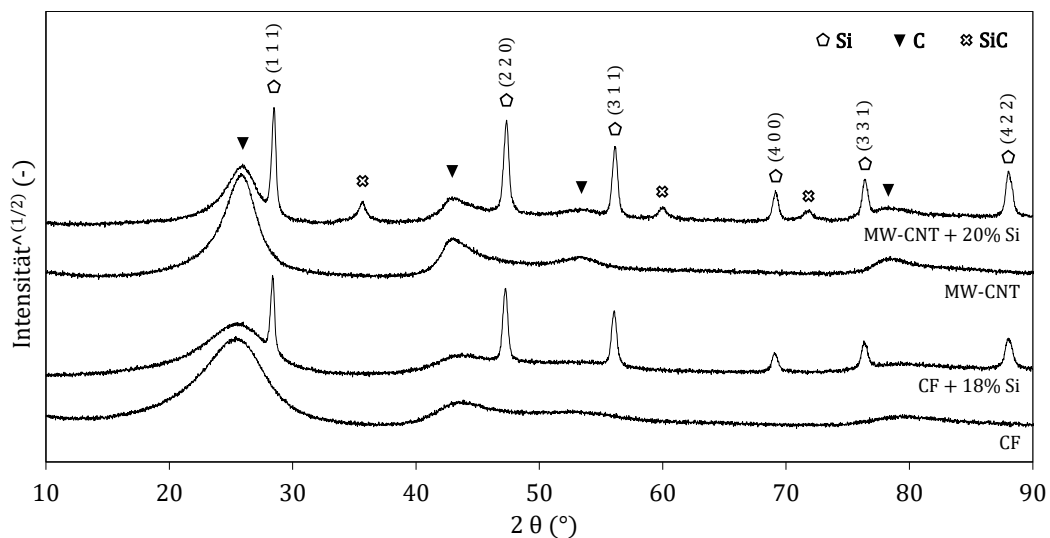


Abbildung 4.14.: Röntgenbeugungsdiagramm von CF + 18% Si und MW-CNT + 20% Si im Vergleich zu den Ausgangsmaterialien CF und MW-CNT

Trägt man die XRD-Daten der partikulären C/Si-Komposite mit Hilfe von Williamson-Hall-Plots (vgl. A.3.3, S. 144) auf, lässt sich eine bimodale bzw. multimodale Primärkristallitgrößenverteilung ableiten (vgl. Tabelle A.3). Die größte aus der Peakverbreiterung der Röntgendiffraktogramme bestimmbare Primärkristallitgröße (PKG) liegt mit 33 - 39 nm für CF + 18% Si und 31 - 35 nm für MW-CNT + 20% Si in einem ähnlichen Bereich und geht jeweils mit einer Gitter-

4. Ergebnisse

verzerrung von ca. 0,1 - 0,2 % einher. Für CF + 18% Si konnte eine zweite Primärkristallitgröße von 25 - 26 nm identifiziert werden. Bei MW-CNT + 20% Si treten möglicherweise mehr als eine weitere Primärkristallitgröße auf. Deren Größenbereich wurde auf 15 - 21 nm abgeschätzt und liegt damit deutlich unterhalb der kleineren PKG des CF/Si-Komposits.

Aus geometrischen Überlegungen ergibt sich, dass sich eine definierte Si-Menge auf einer größeren Substratoberfläche feiner verteilen lässt. Die für C/Si-Komposite auf Basis von Kohlenstofffasern und MW-CNT gezeigten Ergebnisse belegen, dass es mithilfe des verwendeten Versuchsaufbaus auch experimentell gelingt, durch Bereitstellung einer erhöhten spezifischen Oberfläche des Kohlenstoffsubstrats kleinere Si-Strukturen abzuschneiden. Es wird davon ausgegangen, dass das Auftreten von bimodalen bzw. multimodalen Primärkristallitgrößenverteilungen mit den zugrundeliegenden Abscheidemechanismen des Siliciums auf dem jeweiligen Substrat zusammenhängt.

Selbsttragende C/Si-Komposite

Variation der Substratstruktur Poröse, nanoskalige Siliciumstrukturen werden gegenüber dichten Siliciumschichten als vorteilhaft für den Einsatz in C/Si-Kompositanoden angesehen (vgl. 2.3.3). Ihre Porosität bietet die Möglichkeit, die während der elektrochemischen Zyklierung auftretenden Volumenänderungen des Siliciums zu kompensieren und somit die resultierenden mechanischen Spannungen zu reduzieren. Sofern die Anbindung des Siliciums an das elektrisch leitfähige Kohlenstoffsubstrat aufrecht erhalten werden kann, kann dadurch einer Degradation des Anodenmaterials entgegengewirkt werden.

Wie WOLF [70] gezeigt hat, ist es möglich, im verwendeten Versuchsaufbau mittels PE-CVD neben dichten, nanostrukturierten Siliciumschichten auch nanoskalige globulare Siliciumstrukturen auf dem eingesetzten Kohlenstoffasergelege abzuschneiden. Deren Entstehung beruht auf einer Zersetzung des Precursors in der Gasphase, die zur Bildung von Si-Keimen führt. Diese werden mit dem Gasstrom auf das Fasergelege transportiert und agglomerieren dort zu den beobachteten globularen Strukturen. Ziel dieser Arbeit ist es, zu untersuchen, inwieweit sich eine Modifikation der hierarchischen Struktur von selbsttragenden Kohlenstoffasersubstraten auf die erzielbare Größe und Struktur des abgeschiedenen Siliciums auswirkt.

Um die Abscheidung von globularen Si-Partikeln auf dem Substrat zu erleichtern, wurden unmodifizierte und mit MW-CNT vakuuminfiltrierte Kohlefasergelege am unteren Ende des Mikrowellenapplikators platziert (vgl. Abbildung A.4, S. 137). Abbildung 4.15 zeigt die Probenoberseite eines mit ca. 21 Gew.% Si beschichteten unmodifizierten Kohlefasergeleges. Zu erkennen ist eine relativ gleichmäßige Bedeckung mit globularen Strukturen einer Größe von ca. 1 µm, deren Oberfläche facettiert erscheint. Die Probenunterseite weist überwiegend eine dichte, facettierte Si-Schicht auf und stellenweise globulare Si-Strukturen, die nur 400 - 700 nm groß und weniger stark facettiert sind (vgl. Abbildung A.7, S. 139).

Abhängig von den Prozessparametern wurden auf unmodifizierten Kohlefasersubstraten globulare Partikel einer Größe von < 100 nm bis ca. 1,2 µm abgeschieden, deren Facettierung unterschiedlich stark ausgeprägt war. Im Folgenden werden diese Strukturen auch als Siliciumnanopartikel (SiNP) bezeichnet. Ein höherer Energieeintrag in den Reaktionsraum führte tendenziell zur Abscheidung größerer Agglomerate.

Abbildung 4.16 zeigt die Probenoberseite eines mit 3,2 Gew.% MW-CNT vakuuminfiltrierten Kohlefasergeleges, das mit ca. 24 Gew.% Si unter vergleichbaren Prozessbedingungen wie CFF + 21% Si beschichtet wurde. Das Substrat ist gleichmäßig von einem feinen Netzwerk aus Si-Partikeln überzogen, deren Größe im Bereich von < 100 nm liegt. In direkter Nähe der MW-CNT abgeschiedene SiNP weisen eine kantige Struktur auf (s. Abbildung 4.16 b), während bei in oberster Lage abgeschiedenen Partikeln keinerlei Facettierung erkennbar ist (vgl. Abbildung A.8 a,

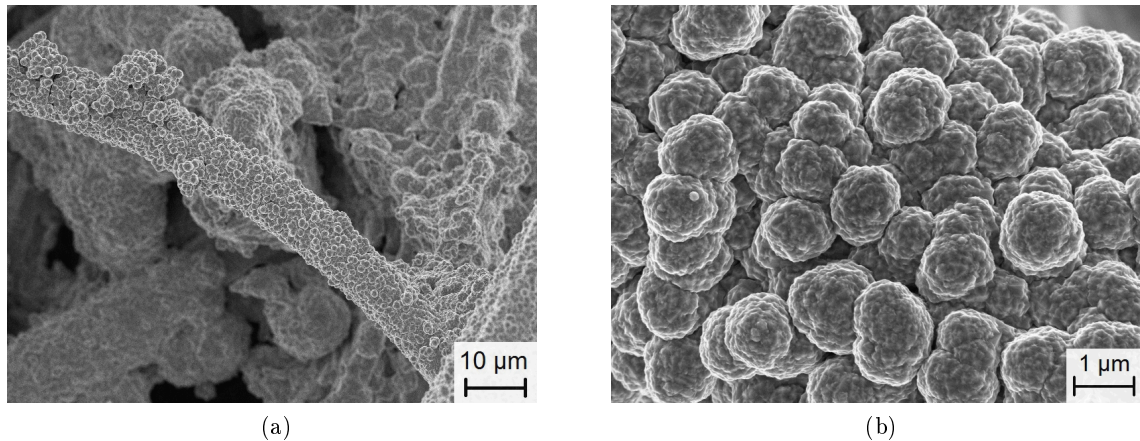


Abbildung 4.15.: REM-Aufnahmen von CFF + 21% Si: gleichmäßige Bedeckung des Kohlefasergeleges mit globularen Si-Partikeln (a); Detailaufnahme, in der die facettierte Oberflächenstruktur der Si-Partikel erkennbar ist (b)

S. 139) . Bei Proben, die nur einen geringen Anteil an MW-CNT (0,5 Gew.%) enthalten, wurde bei Abscheidung einer vergleichbaren Siliciummenge ein Überwachsen der MW-CNT durch grobkristalline Siliciumstrukturen (vgl. Abbildung A.8 b, S. 139) festgestellt.

Analog zu partikulären Kohlefasersubstraten zeigt sich also auch beim Einsatz selbsttragender Kohlenstoffsubstrate, dass bei vergleichbaren Prozessbedingungen eine Erhöhung der Substratoberfläche die Abscheidung kleinerer Siliciumstrukturen ermöglicht. Voraussetzung ist, dass auch mit fortschreitender Beschichtung genügend zugängliche Oberfläche für die Bildung neuer Si-Partikel erhalten bleibt.

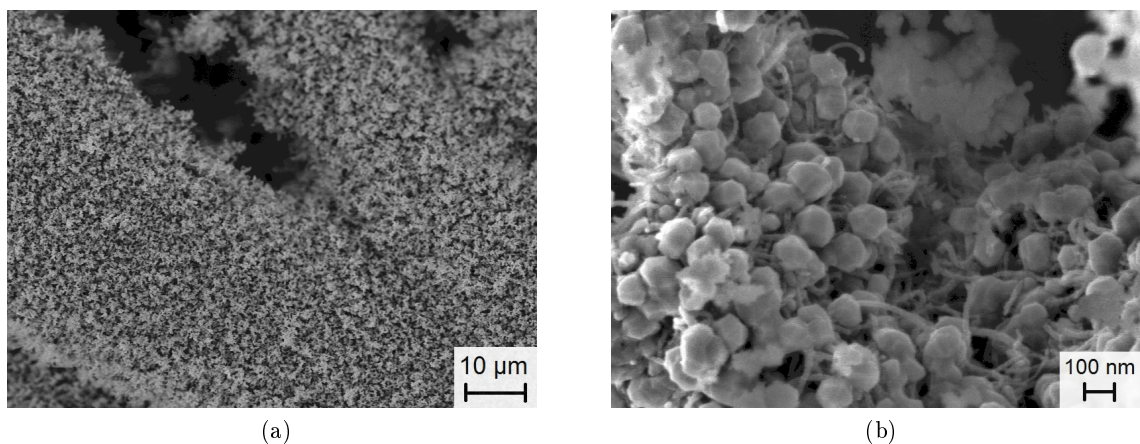


Abbildung 4.16.: REM-Aufnahmen von CFF_MW-CNT + 24% Si: gleichmäßige Bedeckung des Kohlefasergeleges mit nanoskaligen Si-Partikeln (a); Detailaufnahme, in der MW-CNT und darauf abgeschiedene Si-Nanopartikel erkennbar sind (b)

Bei der Siliciumbeschichtung von Kohlefasergelegen mit *in situ* katalytisch aufgewachsenen Kohlenstoffnanofasern stand nicht die Abscheidung globularer Si-Nanostrukturen im Vordergrund. Es sollte vielmehr untersucht werden, inwieweit das auf den Proben bereits vorhandene Fe auch die Entstehung von Siliciumnanodrähten (SiNW) katalysieren kann bzw. ob sich dünne Si-Schichten auf der Oberfläche von Kohlenstoffnanofasern abscheiden lassen, so dass vergleichbar mit MW-CNT/Si-Kompositen CNF/Si *Core-Sheath*-Strukturen entstehen. Zu diesem Zweck

4. Ergebnisse

wurden CFF_CNF-Substrate im Gegensatz zu CFF und CFF_MW-CNT am oberen Ende des Mikrowellenapplikators platziert (vgl. Abbildung A.4 a, S. 137) und teilweise zusätzlich mit einem unmodifizierten Kohlefaserlege von oben abgedeckt, um eine Abscheidung von Si-Partikeln aus der Gasphase auf der Probe zu reduzieren.

Augenscheinlich ließen sich auf CFF_CNF/Si-Kompositen meist verschiedenfarbige Bereiche und teilweise Plasmaschäden feststellen (vgl. Abbildung A.9, S. 140). Mittels rasterelektronenmikroskopischer Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, dass in den per Augenschein unterscheidbaren Bereichen verschiedene Morphologien die Mikrostruktur der Probe dominieren. Abbildung 4.17 zeigt REM-Aufnahmen der Probenunterseite einer mit ca. 20 Gew.% Silicium beschichteten CFF_CNF-Probe, die während des CVD-Prozesses der Plasmazone zugewandt war.

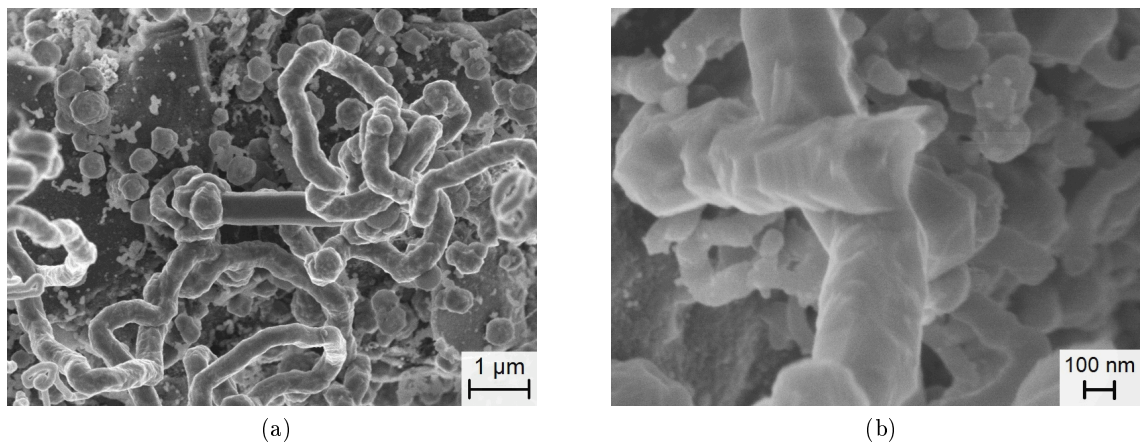


Abbildung 4.17.: REM-Aufnahmen von CFF_CNF + 20% Si: Kohlenstofffaser mit Siliciumnanodrähten, globularen Siliciumpartikeln und Strukturen, bei denen es sich vermutlich um CNF/Si Core-Sheath-Strukturen handelt (a); gebrochener Siliciumnanodraht mit näherungsweise sechseckigem Querschnitt (b)

In Abbildung 4.17 a ist exemplarisch ein Probenausschnitt dargestellt, in dem nebeneinander unterschiedliche Strukturen zu erkennen sind. Neben faserartigen Strukturen, die teilweise gerade und glatt oder gekrümmt und facettiert erscheinen, sind auch globulare facettierte Partikel und kleinere ebenfalls faserartige Strukturen, die direkt mit der Oberfläche der Kohlenstofffaser verbunden sind, vorhanden. Diese charakteristischen Strukturen können auf anderen CFF_CNF/Si-Kompositen ebenfalls beobachtet werden.

Der Durchmesser der glatten bzw. facettierten Faserstrukturen liegt im Bereich von ca. 70 - 400 nm, ihre Länge teilweise bei $> 10 \mu\text{m}$ (vgl. Abbildung A.9 b). Mit dem Ziel einige dieser Faserstrukturen zu brechen und sie gegenüber der Bildebene geneigt zu analysieren, wurden CFF_CNF + Si-Proben schräg angeschnitten und mit der Probenunterseite nach oben zeigend auf REM-Probenhalter aufgeklebt. Abbildung 4.17 b zeigt eine REM-Aufnahme, in der eine gebrochene facettierte Faser erkennbar ist. Wie in diesem Fall wurde auch bei anderen gebrochenen Fasern an der Bruchstelle keine optisch unterscheidbare innere Struktur gefunden. Daher wird angenommen, dass es sich bei Strukturen dieser Morphologie nicht um CNF/Si Core-Sheath-Strukturen, sondern um SiNW handelt. Besonders gerade SiNW mit glatter Oberfläche weisen deutlich einen sechseckigen Querschnitt auf.

Die Größe der ebenfalls vorliegenden globularen Partikel liegt bei ca. 100 - 250 nm. Ihr Aussehen ähnelt stark dem von SiNP, die auf Si-beschichteten CFF beobachtet wurden. Daher ist davon auszugehen, dass es sich dabei ebenfalls um Siliciumpartikel handelt, deren Entstehung mit einer

homogenen Gasphasenreaktion des Si-Precursors in Zusammenhang steht.

Die verhältnismäßig kurzen und gekrümmten faserartigen Strukturen mit Durchmessern von überwiegend $< 100\text{nm}$, die direkt mit der Substratoberfläche verbunden sind, erinnern in ihrem Erscheinungsbild an mittels PE-CVD abgeschiedene CNF (vgl. Abbildung 4.6 a). Auf der Probenoberseite von CFF_CNF + Si sind ebenfalls überwiegend Strukturen mit vergleichbarer Morphologie zu finden. Die etwas rauhere Oberflächenbeschaffenheit und ein ungleichmäßigerer Durchmesser im Vergleich zu den Kohlenstoffnanofasern können ein Hinweis darauf sein, dass es sich dabei um siliciumbeschichtete CNF mit *Core-Sheath*-Struktur handelt. Dafür spricht auch der aus EDX-Messungen ermittelte geringe Siliciumgehalt auf der Probenoberfläche von $< 5\text{Gew.}\%$. Es wäre aber auch denkbar, dass es sich bei den Strukturen um defektbehaftete SiNW handelt, deren Wachstumsmechanismus sich von dem der SiNW mit sechseckigem Querschnitt bzw. mit facettierter Oberfläche unterscheidet. Mit Hilfe der eingesetzten Charakterisierungsmethoden konnte kein eindeutiger Nachweis erbracht werden.

Abbildung 4.18 zeigt die Röntgenbeugungsmuster der selbsttragenden C/Si-Komposite auf Basis hierarchisch modifizierter Kohlefasergerlege im Vergleich zum unmodifizierten Substrat mit Si-Beschichtung. Wie bei Si-beschichteten MW-CNT-Agglomeraten tritt auch bei der Abscheidung von Silicium auf mit MW-CNT bzw. CNF modifizierten Kohlefasergerlegen eine stärkere SiC-Bildung auf als bei der Beschichtung des unmodifizierten Substrats, das eine geringere spezifische Oberfläche aufweist. Unterschiede im Peakhöhenverhältnis von Si:C trotz vergleichbarem gravimetrisch bestimmtem Si-Gehalt sind auf eine inhomogene Si-Beschichtung zurückzuführen. Auch unterschiedlich große Anteile an amorphem Silicium und SiO_x können nicht ausgeschlossen werden.

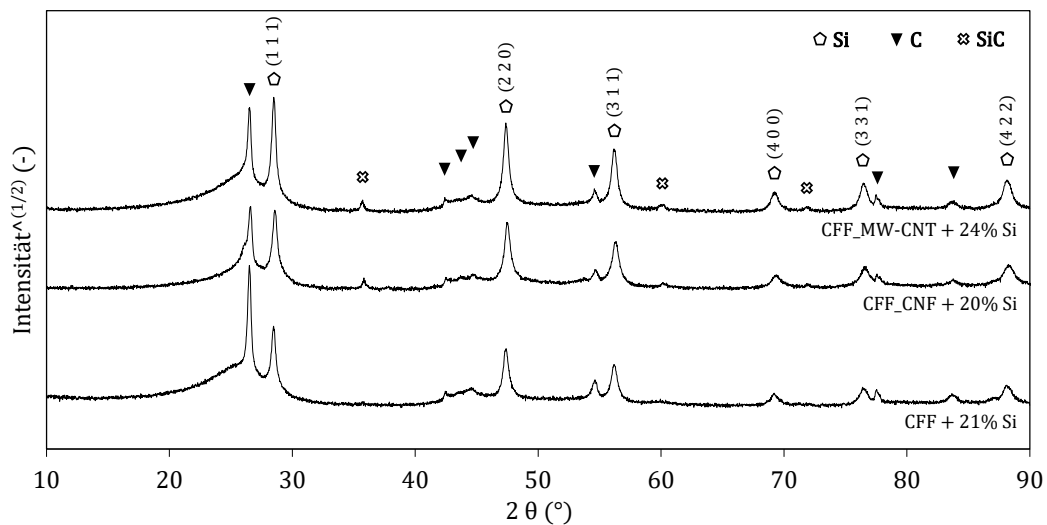


Abbildung 4.18.: Röntgendiffraktogramme von selbsttragenden C/Si-Kompositen mit ähnlichem Si-Gehalt auf Basis folgender Substrate: unmodifiziertes Kohlefasergerlege (CFF + 21% Si), CFF mit *in situ* abgeschiedenen CNF (CFF_CNF + 20% Si), CFF mit vakuuminfiltrierten MW-CNT (CFF_MW-CNT + 24% Si)

Aus den XRD-Daten lässt sich wie für die partikulären C/Si-Komposite ebenfalls eine multimodale Primärkristallitgrößenverteilung ableiten (vgl. Tabelle A.3, S. 145). Daraus ergibt sich, dass die kleineren PKG für alle drei selbsttragenden C/Si-Kompositvarianten zwischen 7 und 18 nm liegen. Die Größenbereiche der größten identifizierten Primärkristallitfraktionen liegen für mittels MW-CNT und CNF modifizierte C/Si-Komposite bei 25 - 29 nm bzw. 21 - 27 nm und damit deutlich unterhalb der für CFF + 21% Si ermittelten Werte von 35 - 62 nm.

Einfluss des Katalysators und der Prozessbedingungen Da mittels analytischer Methoden keine eindeutige Unterscheidung zwischen CNF, CNF/Si *Core-Sheath*-Strukturen und SiNW möglich war, wurden Vergleichsuntersuchungen zur Abscheidung von Silicium auf mit Fe funktionalisierten Kohlenstoffasergelegen (CFF_Fe) in Abwesenheit von CNF durchgeführt. Ergänzend dazu wurden unmodifizierte Kohlefasergerlege (CFF) unter vergleichbaren Prozessbedingungen mit Silicium beschichtet. Ziel war es, Erkenntnisse über den Einfluss des Fe-Katalysators und der Prozessparameter auf die Entstehung von Siliciumnanodrähten zu gewinnen. Die dazu hergestellten Proben dienten lediglich der Untersuchung von Abscheidemechanismen. Ihre physikalischen und elektrochemischen Eigenschaften wurden nicht weiter charakterisiert.

Wie bei der Si-Beschichtung von CFF_CNF wurden alle Proben am oberen Ende des Mikrowellenapplikators platziert (vgl. Abbildung A.4 a, S. 137). Mit beiden Substratvarianten, CFF und CFF_Fe, wurden Versuche zur Abscheidung von Silicium sowohl bei geringer MW-Leistung (250 - 400 W) und 5 min Beschichtungsdauer als auch bei hoher MW-Leistung (bis 1200 bzw. 1450 W) und 10 min Beschichtungsdauer unter sonst gleichen Bedingungen¹ durchgeführt. Unabhängig von der Art des Substrats wurden bei geringer MW-Leistung 5,5 - 7 Gew.%, bei hoher MW-Leistung ca. 50 Gew.% Beschichtung abgeschieden.

Abbildung 4.19 zeigt REM-Aufnahmen der plazmazugewandten Seite von C/Si-Kompositen auf Basis Fe-haltiger CFF-Substrate, die bei unterschiedlichen Prozessbedingungen hergestellt wurden. Die Morphologie der in Abbildung 4.19 b erkennbaren Abscheidungen von CFF_Fe + 49% Si erinnert stark an die auf CFF_CNF/Si-Proben beobachteten faserförmigen Strukturen mit facettierter Oberfläche bzw. sechseckigem Querschnitt (vgl. Abbildung 4.17). Die Tatsache, dass Strukturen mit vergleichbarer Morphologie auf CNF-freien Proben abgeschieden wurden, bestätigt die Annahme, dass es sich dabei nicht um CNF/Si *Core-Sheath*-Strukturen, sondern um Siliciumnanodrähte handelt. Die bei geringerer MW-Leistung hergestellte Probe (s. Abbildung 4.19 a) zeigt vor allem runde, teilweise koaleszierte Partikel < 500 nm ohne erkennbare Oberflächenstruktur (vgl. Abbildung A.10 a, S. 141). In der Nähe eines Plasmaschadens wurden aber auch SiNW und facettierte Si-Partikel festgestellt (vgl. Abbildung A.10 b, S. 141). Daraus lässt sich schließen, dass die Ausbildung dieser Strukturen bevorzugt bei höherer Temperatur stattfindet, wohingegen die beobachteten runden Siliciumnanopartikel eher in Bereichen abgeschieden werden, in denen geringere Temperaturen vorherrschen. Fehlende Siliciumreflexe im Röntgenbeugungsdiagramm (s. Abbildung 4.21) und ein mittels EDX bestimmtes Atomverhältnis von Si:O > 3:2 deutet darauf hin, dass es sich bei den runden Nanopartikeln um teiloxydiertes amorphes Silicium handelt.

Abbildung 4.20 vergleicht die plazmazugewandte Seite von CFF/Si-Kompositen, die bei geringer und hoher MW-Leistung ohne Anwesenheit eines Fe-Katalysators hergestellt wurden. Wie daraus hervorgeht, treten bei beiden Proben faserförmige Strukturen auf, die sich allerdings in ihrer Gestalt und Verteilung stark unterscheiden.

Die bei höherer MW-Leistung synthetisierte Beschichtung (s. Abbildung 4.20 b) weist neben globularen Si-Partikeln mit unterschiedlich stark ausgeprägter Facettierung (vgl. Abbildung A.11 a, S. 141) auch SiNW mit facettierter Oberfläche und solche mit regelmäßigem sechseckigem Querschnitt (vgl. Abbildung A.11b, S. 141) auf. Die starke Ähnlichkeit der kantigen Faserstrukturen mit den auf CFF_Fe und CFF_CNF abgeschiedenen SiNW (vgl. Abbildung 4.19 b und Abbildung 4.17), deutet darauf hin, dass für die Ausbildung dieser Strukturen unter den gewählten Prozessbedingungen nicht zwingend ein Katalysator erforderlich ist.

Das bei geringerer MW-Leistung beschichtete Fe-freie Kohlefasergerlege zeigt in weiten Teilen der Probe eine dichte Bedeckung mit faserförmigen Strukturen eines Durchmessers von < 200 nm (s. Abbildung 4.20 a). Im Gegensatz zu den bei höherer MW-Leistung abgeschiedenen SiNW

¹ 28 NI/h Ar/H₂, ca. 1 g TCS/min

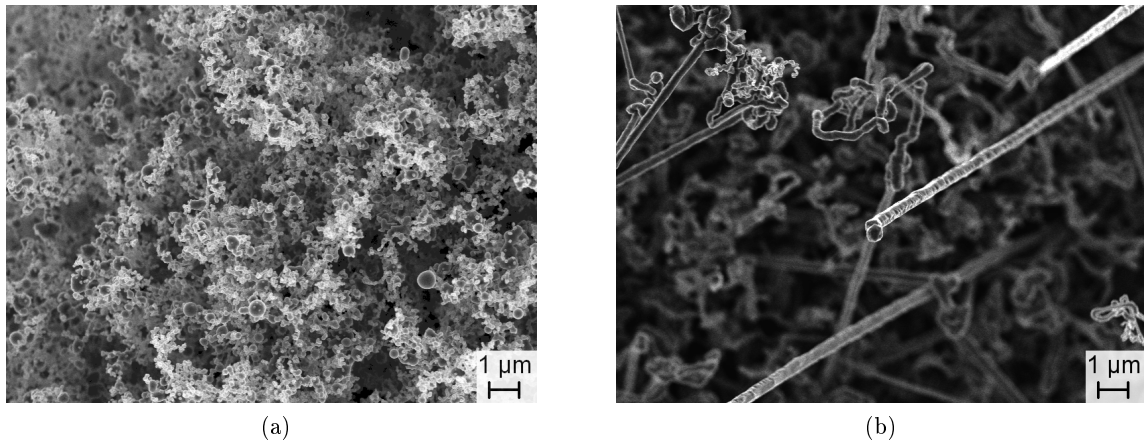


Abbildung 4.19.: REM-Aufnahmen von Si-beschichteten selbsttragenden Kohlefasersubstraten mit Fe-Katalysator: a) CFF_Fe + 5,5% Si, Beschichtung bei 250 - 400 W MW-Leistung, Pyrometertemperatur ca. 430 - 490 °C, Beschichtungsdauer 5 min; b) CFF_Fe + 49% Si, Beschichtung bei 400 - 1200 W MW-Leistung, Pyrometertemperatur ca. 700 - 950 °C, Beschichtungsdauer 10 min

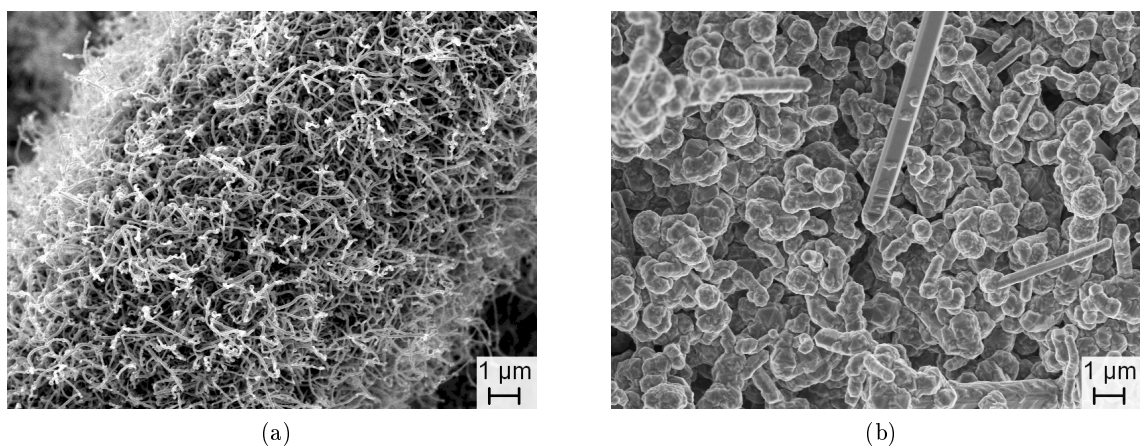


Abbildung 4.20.: REM-Aufnahmen von Si-beschichteten selbsttragenden Kohlefasersubstraten ohne Fe-Katalysator: a) CFF + 7% Si, Beschichtung bei 330 - 400 W MW-Leistung, Pyrometertemperatur ca. 500 - 600 °C, Beschichtungsdauer 5 min; b) CFF + 54% Si, Beschichtung bei 380 - 1450 W MW-Leistung, Pyrometertemperatur ca. 700 - 1200 °C, Beschichtungsdauer 10 min

sind diese nicht kantig, sondern weisen eine glatte, gleichmäßige Oberflächenbeschaffenheit auf (vgl. Abbildung A.12 b, S. 142). Mittels EDX wurden außerdem sehr unterschiedliche Si:O-Atomverhältnisse von stellenweise ca. 45:1 bis zu 1,5:1 nachgewiesen, wohingegen bei der mit höherer MW-Leistung hergestellten Probe kaum Sauerstoff nachweisbar war ($< 2 \text{ At.}\%$). Daher wird angenommen, dass es sich bei den beschriebenen Faserstrukturen um SiNW mit einer Hülle aus amorphem Siliciumoxid handelt, wie sie beispielsweise durch die Verdampfung und Disproportionierung von SiO entstehen können [75]. Abgesehen von den faserförmigen Strukturen wurden auch nanostrukturierte globulare Partikel und dünne, gleichmäßige Beschichtungen mit feinkörniger Struktur festgestellt (vgl. Abbildung A.12 a, S. 142).

Abbildung 4.21 vergleicht die XRD-Diagramme der unter den genannten Bedingungen auf Basis von unmodifiziertem und mit Fe-Katalysator funktionalisiertem Kohlefasergeräuge hergestellten

4. Ergebnisse

C/Si-Komposite.

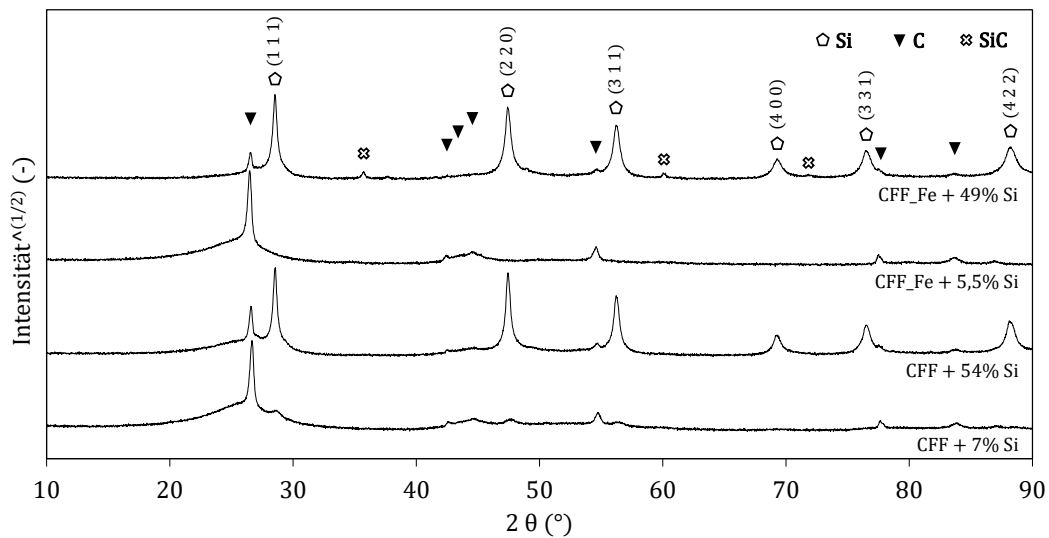


Abbildung 4.21.: Röntgendiffraktogramme von selbsttragenden C/Si-Kompositen auf Basis Fe-haltiger (CFF_Fe) und Fe-freier (CFF) Kohlefasergerlege mit unterschiedlichen Si-Gehalten

Aus dem Vergleich der Siliciumstrukturen, die auf unmodifiziertem bzw. mit Fe-Katalysator funktionalisiertem Kohlefasergerlege abgeschieden wurden, zeigt sich, dass für die Entstehung von Siliciumnanodrähten sowohl ein katalytischer als auch ein nicht-katalytischer Wachstumsmechanismus in Betracht gezogen werden muss. Es hat sich gezeigt, dass die Prozessparameter, insbesondere die Probenposition im Mikrowellenresonator, wesentlich über die erzielbare Morphologie des abgeschiedenen Siliciums entscheiden. Die lokalen Abscheidebedingungen scheinen sogar einen größeren Einfluss darauf zu haben, ob ein Wachstum von SiNW stattfinden kann, als die Anwesenheit eines Katalysators.

4.2.2. Spezifische Oberfläche

Die spezifische Oberfläche der C/Si-Komposite ist entscheidend für ihre Grenzflächeneigenschaften als Elektrodenmaterialien. Daher wurde untersucht, inwieweit die Abscheidung von Silicium die BET-Oberfläche der C/Si-Komposite im Vergleich zu deren Substratmaterialien verändert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.22 dargestellt. Bei den schwarz eingezeichneten Fehlerbalken handelt es sich um die aus mehreren Messwerten ermittelte Standardabweichung. Zusätzlich sind die nach der in 3.5.1 vorgestellten Methode abgeschätzten Konfidenzintervalle, die systematische Messfehler berücksichtigen, in Form farbiger Fehlerbalken angegeben. Die gebrochenen Linien stellen Trendlinien dar, die sich auf die tatsächlichen Messpunkte beziehen, und dienen der optischen Orientierung.

In 4.1.2 wurde bereits dargestellt, dass die Modifikation der hierarchischen Struktur selbsttragender Kohlenstoffsubstrate durch Vakuumfiltration von MW-CNT bzw. katalytische Abscheidung von CNF zu einer Erhöhung der spezifischen Oberfläche führt. Ein Vergleich mit den partikulären Substratmaterialien in Abbildung 4.22 zeigt, dass die BET-Oberfläche von unbeschichteten

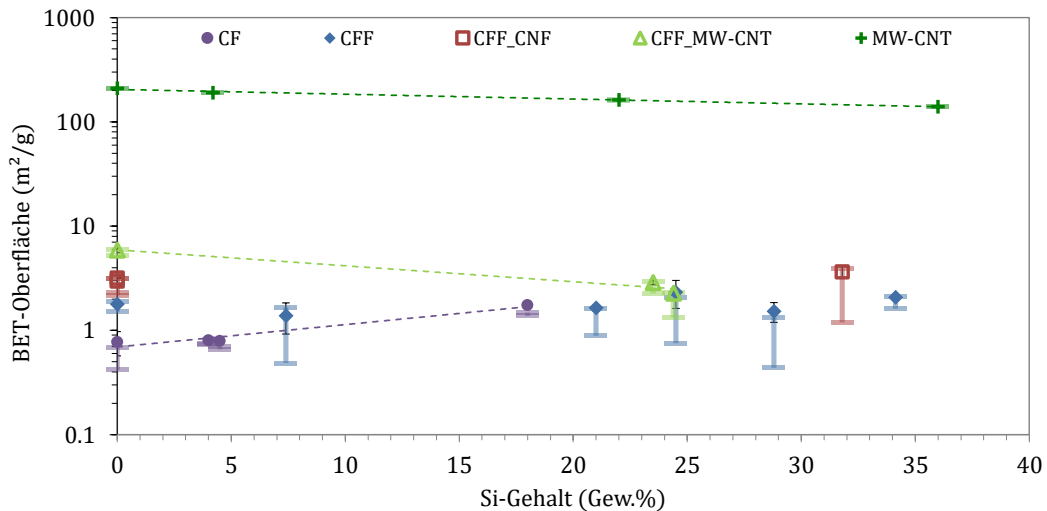


Abbildung 4.22.: BET-Oberfläche der untersuchten C/Si-Komposite in Abhängigkeit des Siliciumgehalts

Kohlenstofffasern mit ca. $0,4 - 0,7 \text{ m}^2/\text{g}$ noch unterhalb der von unmodifizierten Kohlefasersubstraten liegt. Die BET-Oberfläche von unbeschichteten MW-CNT-Agglomeraten in Höhe von ca. $210 \text{ m}^2/\text{g}$ übersteigt die aller anderen Substratmaterialien um mehr als eine Größenordnung.

Eine klare Abhängigkeit der BET-Oberfläche vom Siliciumgehalt lässt sich nur bei C/Si-Kompositen auf Basis partikulärer Substrate und mit MW-CNT vakuumfiltrierter Kohlefasergelege feststellen. Nur bei CF/Si-Kompositen nimmt die BET-Oberfläche mit steigendem Si-Gehalt zu und beläuft sich bei einem Si-Gehalt von ca. 20 Gew.% auf mehr als das Doppelte im Vergleich zum unbeschichteten Ausgangsmaterials. Daraus lässt sich schließen, dass die abgeschiedene Siliciummenge eine größere äußere Oberfläche schafft als sie durch die Bedeckung des Substrats unzugänglich macht. Diese Aussage steht im Einklang mit optischen Beobachtungen, die eine stärkere Strukturierung der Si-Beschichtung im Vergleich zu unbeschichteten Kohlenstofffasern aufzeigen (vgl. 4.2.1). Die höhere Dichte von Silicium ($2,33 \text{ g/cm}^3$ [37]) im Vergleich zu PAN-basierten Kohlenstofffasern ($1,76 - 1,87 \text{ g/cm}^3$ [34]) relativiert die Zunahme der spezifischen Oberfläche etwas im Vergleich zur absoluten Oberflächenzunahme.

Bei MW-CNT-haltigen Kompositen sinkt die BET-Oberfläche hingegen mit steigendem Si-Anteil. Im Fall von MW-CNT/Si-Kompositen beläuft sie sich bei einem Si-Anteil von ca. 20 Gew.% auf knapp 80% des Substratmaterials, während sie bei CFF_MW-CNT/Si-Kompositen nur noch weniger als die Hälfte beträgt. Die geringere spezifische Oberfläche der C/Si-Komposite spricht dafür, dass unter Berücksichtigung des Dichteunterschieds zwischen Silicium und Kohlenstoff die durch Abscheidung von Silicium neu entstandene äußere Oberfläche nicht ausreicht, um die im Gegenzug nicht mehr zugängliche Oberfläche des Substrats zu kompensieren.

Wie anhand von REM-Aufnahmen in 4.2.1 gezeigt, kommt es beim Einsatz von MW-CNT als Substrat zur Umhüllung der Kohlenstoffnanoröhrchen mit Silicium und teilweise auch zur Abscheidung von globularen Siliciumpartikeln. Aus geometrischen Überlegungen ergibt sich, dass der Zuwachs des Röhrchendurchmessers mit einer Abnahme des Oberflächen/Volumen-Verhältnisses einhergeht und somit eine Verringerung der spezifischen Oberfläche zur Folge hat.

Die beobachteten Siliciumnanopartikel bedecken die Substratoberfläche nur im Bereich der Kontaktfläche. Die restliche Partikeloberfläche steht prinzipiell für eine Erhöhung der Gesamtoberfläche zur Verfügung. Deren Zugänglichkeit wird allerdings auch durch Versinterung mit anderen Siliciumpartikeln eingeschränkt. Entscheidend dafür, ob ein Siliciumpartikel zur Erhöhung der

4. Ergebnisse

spezifischen Oberfläche des Kompositmaterials beitragen kann, ist in erster Linie das Verhältnis aus frei zugänglicher Oberfläche und Masse bzw. Volumen des Partikels. Ab einer bestimmten Partikelgröße, die auch vom Dichteunterschied zwischen Silicium und MW-CNT abhängt, ist die zusätzlich bereitgestellte äußere Oberfläche aufgrund des zu geringen Oberflächen/Volumen-Verhältnisses nicht mehr ausreichend, um die spezifische Oberfläche des C/Si-Komposits zu erhöhen.

Auch MW-CNT/Si-Komposite mit einem vergleichsweise hohen Anteil an SiNP (vgl. Abbildung 4.13) folgen dem Trend der mit steigendem Si-Gehalt absinkenden BET-Oberfläche ohne deutliche Abweichung. Daher wird davon ausgegangen, dass die potentielle Erhöhung der spezifischen Oberfläche durch SiNP bei MW-CNT/Si-Kompositen nur eine untergeordnete Rolle spielt.

Bei selbsttragenden C/Si-Kompositen auf Basis von CFF_MW-CNT erfolgt eine stärkere Abnahme der BET-Oberfläche mit steigendem Si-Gehalt als bei partikulären MW-CNT/Si-Kompositen. Der geringe Anteil an MW-CNT am Substratmaterial (< 4 Gew.%) führt dazu, dass die MW-CNT-Oberfläche nach Abscheidung geringer Siliciummengen bereits gesättigt ist. Bei weiterer Beschichtung kommt es zur Ausbildung eines Netzwerks aus globularen Siliciumpartikeln, das mittels REM-Untersuchungen nachgewiesen werden konnte (vgl. 4.2.1). Ein zu geringes Verhältnis aus dadurch zusätzlich geschaffener Oberfläche und damit einhergehender Massenzunahme führt in diesem Fall zu einer Abnahme der BET-Oberfläche.

Bei C/Si-Kompositen auf Basis von unmodifiziertem Kohlefasergelege und CFF mit *in situ* aufgewachsenen CNF ist keine klare Abhängigkeit der BET-Oberfläche vom Si-Gehalt erkennbar. Es wird vermutet, dass die spezifische Oberfläche mit zunehmender Siliciummenge näherungsweise gleich bleibt bzw. um einen Mittelwert schwankt. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass sich neu entstandene Siliciumoberfläche und bedeckte Substratoberfläche in etwa ausgleichen. Bei diesen Materialien ist die Unsicherheit der Messwerte, erkennbar an den farbigen Fehlerbalken, allerdings am stärksten ausgeprägt. Ursache dafür ist die vergleichsweise geringe spezifische Oberfläche und nur eine begrenzte Menge an zur Verfügung stehendem Probenmaterial (vgl. 3.5.1).

4.2.3. Elektrische Leitfähigkeit

Eine der Hauptfunktionen des Kohlenstoffsubstrats in C/Si-Kompositen besteht darin, die elektrische Kontaktierung des Aktivmaterials Silicium, das selbst nur eine schlechte elektrische Leitfähigkeit (vgl. 2.1) aufweist, zu gewährleisten. Inwieweit dies gelingt, ist von der Menge und der Verteilung des Siliciums im Komposit sowie von der Anbindung des Siliciums an das elektronisch leitfähige Substrat abhängig. Als relevante Kenngröße wurde der Durchtrittswiderstand von C/Si-Kompositen mit unterschiedlichem Siliciumgehalt gemessen und daraus mithilfe der geometrischen Probenabmessungen die elektrische Durchtrittsleitfähigkeit σ berechnet. Aufgrund der jeweiligen Probenbeschaffenheit wurden partikuläre C/Si-Komposite als Pulverschüttung gemessen, während die Messung von selbsttragenden C/Si-Kompositen an daraus ausgestanzten Proben erfolgte (vgl. 3.5.2).

Bei beiden Messverfahren umfasst der gemessene Widerstandswert sowohl den Volumenwiderstand des untersuchten Materials, als auch Kontaktwiderstände zwischen Partikeln bzw. Fasern und zwischen Probenoberfläche und Messelektroden. Insbesondere die Kontaktwiderstände hängen stark vom Anpressdruck ab, der während der Messung auf die Probe aufgebracht wird [92]. Da sich dieser bei den beiden verwendeten Messaufbauten unterscheidet, wurde unmodifiziertes Kohlefasergelege (CFF) als Referenz mit beiden Methoden gemessen. Die elektrische Durchtrittsleitfähigkeit, die mithilfe des Messaufbaus für selbsttragende Proben bestimmt wurde, beträgt 518 ± 139 S/m. Der im Aufbau zur Messung von Pulverschüttungen ermittelte Wert liegt wegen des geringeren Anpressdrucks nur bei 30 ± 3 S/m. Zur besseren Vergleichbarkeit der Daten

untereinander sind die in Abbildung 4.23 dargestellten Messwerte auf die mit dem jeweiligen Messaufbau untersuchte Referenz normiert.

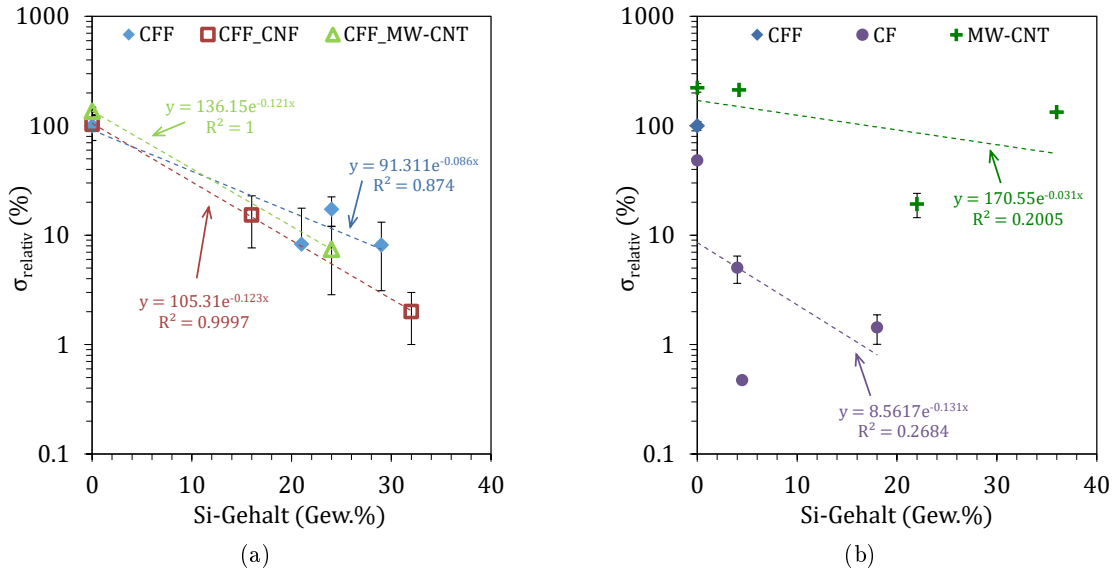


Abbildung 4.23.: Elektrische Durchtrittsleitfähigkeit in Abhängigkeit des Siliciumgehalts: selbsttragende C/Si-Komposite (a), partikuläre C/Si-Komposite (b)

Wie Abbildung 4.23 zeigt, sinkt die hier logarithmisch aufgetragene Leitfähigkeit bei allen Materialvarianten wie erwartet mit zunehmendem Si-Gehalt und kann näherungsweise durch eine Exponentialfunktion beschrieben werden, die in den Diagrammen als gestrichelte Trendlinie eingezeichnet ist. Die Kurvenverläufe der selbsttragenden C/Si-Komposite (Abbildung 4.23 a) liegen eng beieinander. Aus den Exponenten der Näherungsfunktionen lässt sich die Verringerung der Durchtrittsleitfähigkeit bezogen auf den Siliciumgehalt berechnen, die für alle untersuchten selbsttragenden C/Si-Kompositvarianten bei $\leq 0,5$ Dekaden pro 10 Gew.% Si liegt.

Im Gegensatz dazu unterscheiden sich die Kurvenverläufe der beiden partikulären C/Si-Kompositvarianten stark (Abbildung 4.23 b). Während die genäherte Leitfähigkeitsabnahme von MW-CNT/Si-Kompositen nur ca. 0,1 Dekaden pro 10 Gew.% Si beträgt, liegt sie bei CF/Si-Kompositen in etwa bei 0,6 Dekaden pro 10 Gew.% Si. Die starke Streuung der Werte von CF/Si-Kompositen ist auf die Inhomogenität der Siliciumbeschichtung zurückzuführen, die abhängig von den Prozessparametern unterschiedlich stark ausgeprägt ist und mit der schwierigen Fluidisierbarkeit der Kohlenstofffasern zusammenhängt.

Bei MW-CNT/Si-Kompositen weicht nur der Messpunkt bei ca. 20 Gew.% stark von der Trendlinie nach unten ab. Dabei handelt es sich um eine Probe, die zusätzlich zur Umhüllung der MW-CNT mit Silicium in Form von *Core-Sheath*-Strukturen auch Si-Partikel unterschiedlicher Größe enthält (vgl. Abbildung 4.13). An diesem Beispiel zeigt sich anschaulich, dass im Gegensatz zur spezifischen Oberfläche, die in erster Linie von der Geometrie der Kompositbestandteile beeinflusst wird, auch die Verteilung und Anbindung von Silicium an das Kohlenstoffsubstrat eine entscheidende Rolle für die elektrischen Eigenschaften des C/Si-Komposits spielt.

Die bei dieser Probe verstärkt beobachteten partikulären Si-Strukturen sind teilweise direkt mit dem MW-CNT-Substrat verbunden, teilweise wurden sie auf der Oberfläche bereits vorhandener Si-Partikel abgeschieden. Die Kontaktfläche zwischen Si-Partikeln und MW-CNT ist daher sehr begrenzt, was eine eingeschränkte Konnektivität des Siliciums zum Kohlenstoffsubstrat zur Folge hat. Bei MW-CNT/Si *Core-Sheath*-Strukturen hingegen umfasst die Grenzfläche zwischen

4. Ergebnisse

Kohlenstoffsubstrat und Silicium die komplette MW-CNT-Oberfläche, weshalb von einer wesentlich besseren Konnektivität zwischen Silicium und Kohlenstoff auszugehen ist. Da die Dicke der Siliciumschichten, die die Kohlenstoffnanoröhrchen umhüllen, überwiegend kleiner ist als der Durchmesser der Si-Partikel, weisen sie außerdem einen geringeren Volumenwiderstand auf.

Wenn man davon ausgeht, dass an der Kontaktstelle sich überkreuzender MW-CNT kaum Silicium abgeschieden wurde, bleibt im MW-CNT/Si-Komposit die elektrisch perkolierende Netzwerkstruktur des Kohlenstoffsubstrats weitestgehend erhalten (vgl. Abbildung A.6 b, S. 138). Das Netzwerk beschränkt sich aber auf die einzelnen MW-CNT/Si-Agglomerate. Einen Beitrag zur elektrischen Durchtrittsleitfähigkeit der gesamten Pulverschüttung können sie erst liefern, wenn sich die elektrisch leitfähigen Pfade dieses Netzwerks über die komplette Probe erstrecken und auch die beiden Messelektroden und die Probe durchgängig miteinander verbinden.

Erst durch die mechanische Belastung der Probe während der Widerstandsmessung wird eine leitfähige Verbindung zwischen Messelektroden und Pulverschüttung sowie zwischen den Agglomeraten innerhalb der Schüttung ermöglicht. Wenn dabei durch Verformung der Agglomerate zusätzliche Kontaktstellen zwischen Si-beschichteten MW-CNT entstehen, können diese gegebenenfalls zusätzlich zu einer Erhöhung der Anzahl perkolierender Pfade und damit der Durchtrittsleitfähigkeit beitragen. Die partikulären Si-Strukturen behindern wegen ihrer größeren Dimensionen und schlechteren Anbindung an das Substrat die Ausbildung perkolierender Pfade stärker als die dünnen Si-Schichten der MW-CNT/Si *Core-Sheath*-Strukturen. Die beobachteten Si-Partikel sind daher als Grund für die vom Trend abweichende geringere Durchtrittsleitfähigkeit der mit ca. 20 Gew.% Si beschichteten Probe anzusehen.

Si-beschichtete Kohlenstofffasern weisen im Vergleich zu MW-CNT/Si-Kompositen bei gleichem Si-Gehalt wesentlich dickere Siliciumschichten auf (vgl. Abbildung 4.12). Dadurch erhöht sich der Volumenwiderstand des Siliciums und trägt zu einer verringerten Leitfähigkeit des Komposits bei. Zudem nimmt bei geringerer Substratoberfläche die nominelle Si-Schichtdicke mit steigendem Si-Gehalt stärker zu, was die größere Abnahme der Leitfähigkeit bezogen auf den Si-Gehalt von CF/Si-Kompositen im Vergleich zu Si-beschichteten MW-CNT erklärt.

Die anhand der partikulären C/Si-Komposite beschriebenen Zusammenhänge lassen sich auf die elektrischen Eigenschaften der selbsttragenden C/Si-Komposite übertragen. Vergleichbar mit einzelnen MW-CNT/Si-Agglomeraten bleibt auch bei selbsttragenden C/Si-Kompositen das elektrisch perkolierende Netzwerk innerhalb der Kohlenstoffstruktur erhalten. Dass die Durchtrittsleitfähigkeit mit steigendem Si-Gehalt dennoch wesentlich stärker abnimmt, deutet darauf hin, dass Volumenwiderstand und Konnektivität der Si-Phase die elektrischen Eigenschaften des Komposits stärker dominieren als dies bei Si-beschichteten MW-CNT der Fall ist. Aus dem ähnlichen Kurvenverlauf der verschiedenen selbsttragenden C/Si-Kompositvarianten lässt sich schließen, dass die erzielte Erhöhung der Substratoberfläche durch Modifikation der hierarchischen Struktur nicht ausreicht, um bei Abscheidung der betrachteten Siliciummengen die Konnektivität zwischen Silicium und Kohlenstoff in ausreichendem Maße zu verbessern, um dadurch eine Erhöhung der Durchtrittsleitfähigkeit zu erreichen.

Als übergeordnete Tendenz lässt sich festhalten, dass die auf geringoberflächigen C-Substraten (CFF-Varianten und CF) basierenden C/Si-Komposite hinsichtlich ihrer elektrischen Eigenschaften in der verwendeten Messanordnung als „Schichtstrukturen“ betrachtet werden können. Da bei diesen Kompositvarianten jeweils die Siliciumphase die Oberflächenstruktur dominiert, kann der Zugang der Elektronen zur besser leitfähigen Kohlenstoffphase nur durch die äußere, aufgrund ihrer Dicke schlecht leitfähigen, Si-Struktur hindurch erfolgen („Serienschaltung“). Daher ist auch das perkolierende Kohlenstoffnetzwerk selbsttragender C/Si-Komposite für die Elektronenleitung nur begrenzt nutzbar. C/Si-Komposite auf Basis hochoberflächiger C-Substrate (MW-CNT/Si) hingegen weisen überwiegend dünne und gegebenenfalls nicht komplett geschlossene Siliciumschichten auf. Dadurch ist der Zugang der Elektronen zum perkolierenden Kohlen-

stoffnetzwerk wesentlich vereinfacht im Vergleich zu geringoberflächigen C/Si-Kompositen (CF- und CFF-basiert). Die Durchtrittsleitfähigkeit von MW-CNT/Si-Kompositen entspricht daher nahezu der Gesamtleitfähigkeit, die sich nach der linearen Mischungsregel aus den Anteilen und Leitfähigkeitswerten der jeweiligen Si- und C-Phase berechnen lässt. Das zugehörige elektrische Ersatzschaltbild entspricht näherungsweise einer Parallelschaltung von C- und Si-Phase.

4.3. Oberflächenfunktionalisierte Komposite

Wie in 3.3 beschrieben, wurde die Oberfläche von Si-haltigen Aktivmaterialien und binderbasierten Filmelektroden mithilfe nasschemischer stromloser Verfahren funktionalisiert, um deren Grenzflächeneigenschaften gezielt zu beeinflussen. Für eine Übersicht der Materialvarianten, die dabei zum Einsatz kamen, wird auf Abbildung 3.10 auf Seite 45 verwiesen. In den folgenden Ausführungen wird insbesondere auf die Zusammensetzung und die erzielte Kompositstruktur der funktionalisierten Materialien eingegangen.

4.3.1. Funktionalisierte Siliciumpulver

Die nasschemische Oberflächenfunktionalisierung des nanoskaligen Siliciumpulvers mithilfe der in 3.3.2 beschriebenen Methoden diente der Abscheidung kohlenstoff- und lithiumhaltiger Komponenten auf der Oberfläche der Si-Partikel. Der Kohlenstoff soll als elektrisch leitfähige Phase den Ladungsaustausch zwischen Elektronen und Li-Ionen erhöhen, um die Lithiierung des Aktivmaterials zu erleichtern, und sollte daher in direktem Kontakt mit der Silicioberfläche stehen. Elektronisch isolierende, aber Li^+ -leitfähige Verbindungen sollen die Grenzflächenphase zum Elektrolyten bilden, um von dort den Durchtritt der Li-Ionen zum Aktivmaterial zu ermöglichen und gleichzeitig die Ausbildung der *SEI* einzuschränken. Daher soll die Li-haltige Phase die Silicium- und Kohlenstoffoberfläche komplett bedecken. Sie soll aber dünn genug sein, um den elektrischen Widerstand des Materials nicht weiter zu erhöhen als zur Passivierung gegen die *SEI*-Bildung nötig. Da Kern-Schale-Strukturen (*core-shell structure*) besonders geeignet sind, um die gewünschte Funktionalität bereitzustellen, wurde angestrebt Funktionsschichten auf den Siliciumpartikeln abzuscheiden, die diese komplett umhüllen.

Abbildung 4.24 zeigt die mittels ICP-OES und Elementaranalyse ermittelte Zusammensetzung der funktionalisierten Siliciumpulver. Der Sauerstoffgehalt wurde aus der Massendifferenz zwischen Einwaage und gemessenen Elementanteilen (Si, C, Li) berechnet unter der Annahme, dass Sauerstoff gebunden in Form von Oxiden in den Proben enthalten ist.

Abbildung 4.24 zeigt, dass das unmodifizierte Ausgangsmaterial (Si) mit 36 Gew.% bzw. 50 At.% einen hohen Sauerstoffanteil aufweist und mit geringen Mengen an kohlenstoffhaltigen Bestandteilen verunreinigt ist. Sowohl durch Pyrolyse von Saccharose (zweistufiges Verfahren) als auch bei der Pyrolyse von Lithiumacrylat (einstufiges Verfahren) entsteht Kohlenstoff, wie an der Zusammensetzung von Si_xC_y und $\text{Si}_x\text{C}_y/\text{Li}_x\text{R}_y$ erkennbar ist. Zusätzlich wird nach der Beschichtung mit Li_2CO_3 ($\text{Si}_x\text{C}_y/\text{Li}_2\text{CO}_3$) und der Pyrolyse von Li-Acrylat ($\text{Si}_x\text{C}_y/\text{Li}_x\text{R}_y$) Lithium detektiert. Bei $\text{Si}_x\text{C}_y/\text{Li}_2\text{CO}_3$ scheidet sich Li in Form von Lithiumcarbonat aus der Lösung ab, wie die Reflexe der kristallinen Li_2CO_3 -Phase im Röntgendiffraktogramm bestätigen (s. Abbildung 4.25). Die schwach ausgeprägten Reflexe von $\text{Si}_x\text{C}_y/\text{Li}_x\text{R}_y$ können Lithiummetasilikat (Li_2SiO_3) und dem metastabilen Lithiumdisilikat ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) zugeordnet werden. Daher wird angenommen, dass

4. Ergebnisse

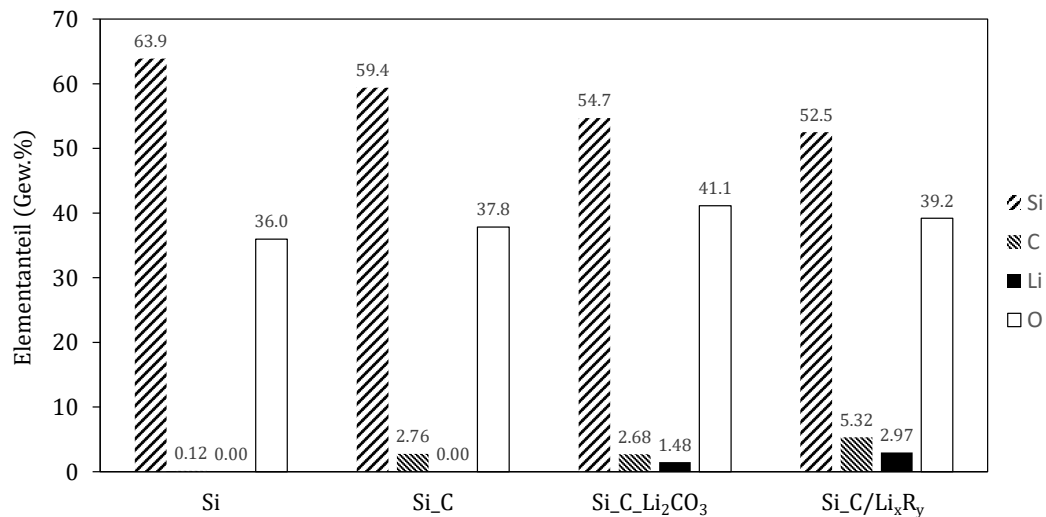


Abbildung 4.24.: Elementzusammensetzung des Si-Pulvers im Ausgangszustand (Si), nach Oberflächenfunktionalisierung mithilfe des zweistufigen Verfahrens (Si_C, Si_C_Li₂CO₃) und des einstufigen Verfahrens (Si_C/Li_xR_y)

Li-Acrylat bei der Wärmebehandlung mit dem Si- und O-haltigen Substrat reagiert und Lithiumsilikate bildet. Da außer Li₂CO₃ keine kohlenstoffhaltigen Phasen im Röntgenbeugungsdiagramm erkennbar sind, wird davon ausgegangen, dass der bei der Pyrolyse entstandene Kohlenstoff frei und amorph vorliegt. Der bei allen Proben erkennbare breitgezogene Peak zwischen 20° und 30° 2θ wird auf amorphes Silicium bzw. SiO₂ zurückgeführt.

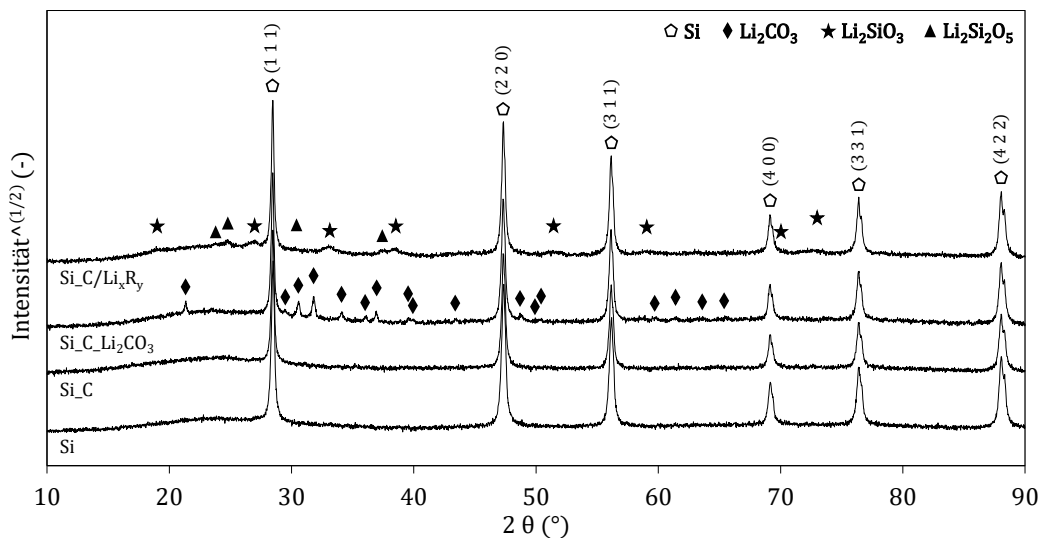


Abbildung 4.25.: Röntgendiffraktogramme oberflächenfunktionalisierter Si-Pulver im Vergleich zum Ausgangsmaterial

Aus den Daten der Elementanalyse und der Röntgenbeugung wurde die in Tabelle 4.2 zusammengefasste theoretische Zusammensetzung der Verbindungen berechnet. Dabei wurden folgende Annahmen getroffen:

- bei Anwesenheit von Li_2CO_3 wird die stöchiometrisch benötigte Menge C zu dessen Bildung eingesetzt, der Rest liegt in Form von freiem Kohlenstoff vor
- Li liegt gebunden in Form von Li_2CO_3 bzw. Li_2SiO_3 oder $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ vor
- die zur Bildung von Li_2CO_3 bzw. Li_2SiO_3 bzw. $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ stöchiometrisch benötigte Menge Sauerstoff wird dafür eingesetzt, der Rest liegt in Form von SiO_2 vor
- die zur Bildung von Li_2SiO_3 bzw. $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ und SiO_2 stöchiometrisch benötigte Menge Silicium wird zur Bildung der jeweiligen Phase eingesetzt, der Rest liegt als freies Si vor

Tabelle 4.2.: Theoretische Zusammensetzung der funktionalisierten Si-Pulver, daraus abgeschätzte Schichtdicke z und Anzahl der Atomlagen n

Komposit	Substrat					Beschichtung			
	Typ	BET (m^2/g)	Si (At.%)	SiO_2 (At.%)	C (At.%)	Typ	Anteil (At.%)	z (nm)	n (-)
Si_C	Si	25,2	39,8	50,4	-	C	9,8	0,8	2 - 5
Si_C_ Li_2CO_3	Si_C	29,2	37,8	51,9	5,4	Li_2CO_3	4,9	1,4	5
Si_C/ Li_xR_y (nur Li_2SiO_3)	Si	25,2	32,5	39,1	-	C	19,2	1,9	5 - 13
						Li_2SiO_3	9,3	4,0	12
Si_C/ Li_xR_y (nur $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$)	Si	25,2	35,8	32,9	-	C	21,1	2,3	6 - 15
						$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	10,2	8 - 9	23 - 25

Aus der theoretischen Zusammensetzung der funktionalisierten Si-Pulver wurde mithilfe der BET-Oberfläche des jeweiligen Substratmaterials (Si bzw. Si_C) die theoretische Schichtdicke z der Funktionskomponenten berechnet (s. Tabelle 4.2). Dabei wurde die Annahme getroffen, dass geschlossene Funktionsschichten gleichmäßiger Dicke auf dem Substrat abgeschieden werden und dass die BET-Oberfläche des Substrats vollständig für deren Anbindung zur Verfügung steht.

Bei Si_C/ Li_xR_y wurde die Schichtdicke getrennt für Kohlenstoff und die Li-haltige Phase berechnet. Da das Verhältnis aus Li_2SiO_3 und $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ nicht bekannt ist, wurden beide Extremfälle angenommen, d. h. dass die gebildeten Lithiumsilikate komplett in Form von Li_2SiO_3 (nur Li_2SiO_3) bzw. komplett in Form von $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (nur $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) vorliegen. Aus der theoretischen Schichtdicke z wurde mithilfe des Gitterebenenabstands d des höchsten Peaks der betrachteten Phase (100 % - Peak) die Anzahl der Atomlagen n abgeschätzt. Die für Kohlenstoff angegebene Wertespanne von n ergibt sich aus der Annahme des kovalenten Radius und des Van-der-Waals-Radius. Tabelle 4.2 fasst die Ergebnisse der Berechnung zusammen. Die zur Berechnung verwendeten Formeln und Daten sind in A.4.2 auf Seite 148 angegeben.

Wie Tabelle 4.2 zeigt, liegen die theoretischen Schichtdicken der Funktionsschichten im Bereich weniger Nanometer. Mittels hochauflösender Rasterelektronenmikroskopie wurden keine partikulären Strukturen festgestellt, die sich in Größe und Form deutlich von den Siliciumpartikeln des Ausgangsmaterials unterscheiden. Auch die Oberflächenmorphologie der funktionalisierten Proben lässt sich größtenteils kaum von der des unmodifizierten Siliciumpulvers unterscheiden (vgl. Abbildung A.16, S. 146). Daher wird angenommen, dass sich die Funktionskomponenten nicht in Form von Partikeln, sondern in erster Linie in Form sehr dünner Schichten auf dem Substratmaterial abgeschieden haben. Bei den REM-Untersuchungen wurden an einigen Stellen jedoch auch Partikel mit stärker strukturierter Oberflächenmorphologie beobachtet und Agglomerate, die mit plättchenartigen Strukturen (*platelet*) bedeckt sind (vgl. Abbildung A.16, S. 146).

4. Ergebnisse

Solche Plateletstrukturen sind typisch für Li_2SiO_3 und $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ [93] und können auch bei der Kristallisation von Li_2CO_3 auftreten [94]. Die abgeschätzte Anzahl an Atomlagen der Li-haltigen Schichten, insbesondere von Li_2CO_3 , ist zu gering, um deutliche Röntgenreflexe zu erzeugen. Daher wird davon ausgegangen, dass die beobachteten Peaks in erster Linie auf die plättchenartigen Strukturen zurückzuführen sind, die vermutlich eine höhere Kristallinität aufweisen.

Abbildung 4.26 zeigt die Porengrößenverteilung der funktionalisierten Si-Pulver und des Ausgangsmaterials, die aus den Daten der Physisorptionsmessung nach dem BJH-Modell ausgewertet wurden.

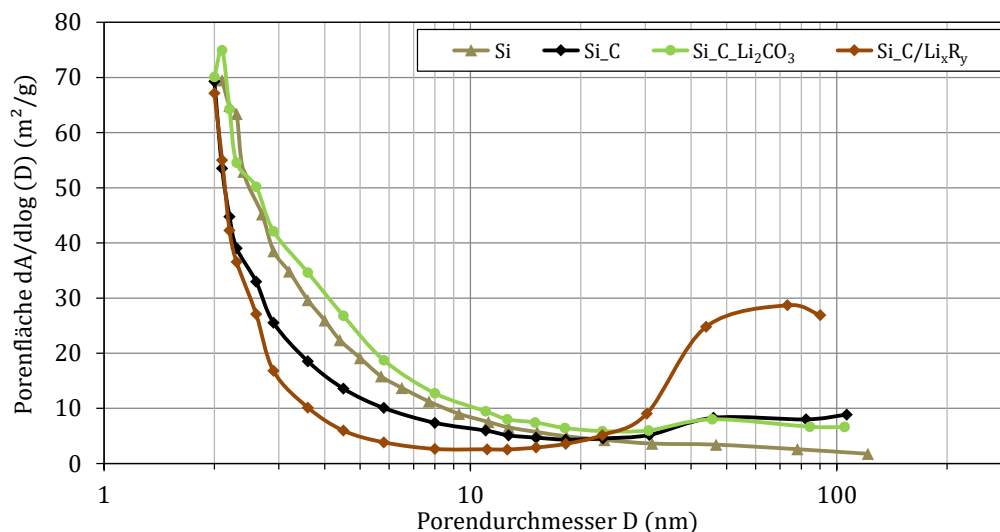


Abbildung 4.26.: Porengrößenverteilung (BJH) oberflächenfunktionalisierter Si-Pulver im Vergleich zum Ausgangsmaterial

Eine Analyse der Porengrößenverteilung ergibt, dass lediglich durch Abscheidung von Li_2CO_3 ($\text{Si_C_Li}_2\text{CO}_3$) der Anteil an Mesoporen im Bereich < 20 nm im Vergleich zum Ausgangsmaterial steigt, durch die Pyrolyse von Saccharose (Si_C) und Li-Acrylat ($\text{Si_C/Li}_x\text{R}_y$) auf dem Substrat hingegen abnimmt. Der Anteil an Poren > 30 nm ist bei allen oberflächenfunktionalisierten Materialien größer als bei unmodifiziertem Si-Pulver. Da die Partikelgröße überwiegend im Bereich < 100 nm liegt und die Oberflächenmorphologie von Si_C und $\text{Si_C/Li}_x\text{R}_y$ optisch ähnlich glatt erscheint wie die der unbeschichteten Si-Partikel (vgl. Abbildung A.16), wird vermutet, dass es sich bei den Poren < 20 nm in erster Linie um schmale Zwischenräume zwischen agglomerierten Si-Partikeln handelt. Es wird angenommen, dass diese Zwischenräume durch die Abscheidung der Funktionskomponenten teilweise versiegelt werden, so dass dort bei der Physisorptionsmessung keine Kondensation des Messgases mehr stattfinden kann. Darauf weisen auch die REM-Aufnahmen hin, in denen die einzelnen Partikel nach der Oberflächenfunktionalisierung weniger scharf voneinander abgegrenzt erscheinen. Im Gegenzug stehen durch die Versiegelung der schmalen Zwischenräume größere Hohlräume innerhalb der Partikelagglomerate für die Adsorption zur Verfügung, durch die sich der Porenanteil > 30 nm erhöht.

Der höhere Anteil von Poren < 20 nm bei $\text{Si_C_Li}_2\text{CO}_3$ im Vergleich zu unmodifiziertem Si-Pulver und den anderen funktionalisierten Materialvarianten wird auf die stärker ausgeprägte Strukturierung der Oberfläche, insbesondere auf Hohlräume zwischen den plättchenförmigen Abscheidungen zurückgeführt (vgl. Abbildung A.16). Dass auch die Pyrolyse von Saccharose und Li-

Acrylat zu einer Änderung der Oberflächenstruktur führt, die mittels REM allerdings kaum auflösbar ist, zeigt die bei allen Verfahrensvarianten beobachtete Zunahme der BET-Oberfläche durch die Oberflächenfunktionisierung von Si-Pulver im Vergleich zum Ausgangsmaterial (vgl. Abbildung A.17, S. 147).

Den Ergebnissen der Materialcharakterisierung lässt sich entnehmen, dass die experimentell erzielte Kompositstruktur der oberflächenfunktionalisierten Si-Pulver der gewünschten *Core-Shell*-Struktur recht nahe kommt. Es wird davon ausgegangen, dass die Funktionskomponenten in Form dünner Schichten (ca. 1 - 8 nm) auf dem partikulären Si-Substrat abgeschieden wurden. Aufgrund der starken Agglomeration des Si-Pulvers im Ausgangszustand wurden allerdings nicht einzelne Si-Partikel, sondern zusammenhängende Agglomerate von den Funktionsschichten umhüllt. Inwieweit diese als geschlossene Schicht vorliegen, konnte nicht bestimmt werden.

Es bestätigte sich, dass mithilfe des zweistufigen Verfahrens die Abscheidung der gewünschten Funktionskomponenten Kohlenstoff und Li_2CO_3 möglich ist. Es wird davon ausgegangen, dass die beiden Kompositbestandteile bei $\text{Si}_x\text{C}_y\text{Li}_2\text{CO}_3$ erwartungsgemäß als übereinander angeordnete Schichten vorliegen. Es konnte nachgewiesen werden, dass beim einstufigen Verfahren aus der Pyrolyse von Li-Acrylat ebenfalls Kohlenstoff entsteht. Die Entstehung von Lithiumsilikaten lässt den Rückschluss auf eine Reaktion des Li-Acrylats mit dem Substratmaterial zu. Daraus ergibt sich, dass die Lithiumsilikatphase zumindest teilweise an die Si-Partikel angebunden sein muss. Beim einstufigen Verfahren ist nicht davon auszugehen, dass sich eine geschichtete Struktur der Funktionskomponenten ausbildet. Daher wird angenommen, dass sich Kohlenstoff auch frei zugänglich an der Kompositoberfläche befindet.

4.3.2. Funktionalisierte C/Si-Komposite

Die Übertragbarkeit der nasschemischen Funktionalisierungsmethoden von Si-Pulvern auf C/Si-Komposite wurde exemplarisch an ausgewählten selbsttragenden und partikulären C/Si-Kompositvarianten getestet. Die dadurch erzielte Zusammensetzung und Struktur der eingesetzten Kompositmaterialien wird im Folgenden beschrieben.

Partikuläre C/Si-Komposite Von allen C/Si-Kompositen ist bei Si-beschichteten MW-CNT-Agglomeraten wegen ihrer hohen spezifischen Oberfläche (vgl. 4.2.2) mit der am stärksten ausgeprägten *SEI*-Bildung zu rechnen, wenn sie als Anodenmaterialien eingesetzt werden. Daher wurde eine Funktionalisierung mit Kohlenstoff und Li_2CO_3 nach dem zweistufigen Verfahren durchgeführt, um die Ausbildung der *SEI* einzuschränken.

Mit ca. 20 Gew.% Si beschichtete MW-CNT-Agglomerate (MW-CNT + 20% Si) kamen als Substrat zum Einsatz. Die Abscheidung von Lithiumcarbonat konnte mittels XRD anhand schwach ausgeprägter Li_2CO_3 -Reflexe bestätigt werden. Aus den Daten der Elementanalyse ließ sich ein Li_2CO_3 -Gehalt von ca. 2,5 Gew.% bzw. 0,46 At.% berechnen. Die abgeschiedene Kohlenstoffmenge konnte nicht bestimmt werden, da sie nicht vom MW-CNT-Substrat unterscheidbar ist. Mittels REM konnte eine Nanostrukturierung auf den μm -großen Si-Kristallen der Agglomeratoberfläche (s. Abbildung 4.27a) und auf Si-beschichteten MW-CNT im äußeren Bereich der funktionalisierten MW-CNT/Si-Agglomerate (s. Abbildung 4.27b) festgestellt werden, die auf die Beschichtung mit Li_2CO_3 zurückgeführt wird. Trotz Erhöhung der Oberflächenstrukturierung sinkt die BET-Oberfläche des MW-CNT/Si-Komposits durch die Oberflächenfunktionisierung von ca. $162 \text{ m}^2/\text{g}$ auf ca. $135 \text{ m}^2/\text{g}$. Dies wird in erster Linie darauf zurückgeführt, dass durch die Abscheidung der Funktionskomponenten auch vermehrt Zwischenräume zwischen den beschichteten MW-CNT verschlossen werden (s. Abbildung 4.27b).

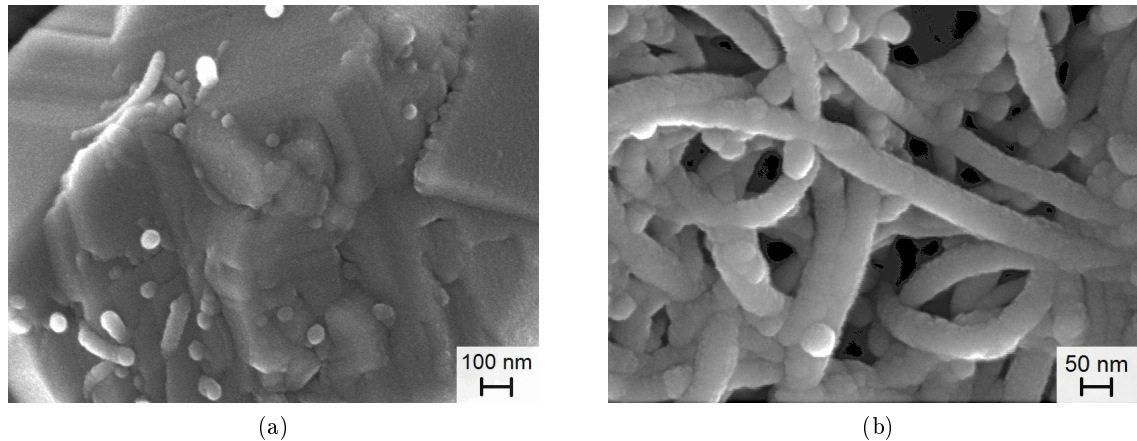


Abbildung 4.27.: MW-CNT + 20% Si nach Oberflächenfunktionalisierung mit Kohlenstoff und Li_2CO_3 nach dem zweistufigen Verfahren. Die resultierende Nanostrukturierung der Oberfläche ist sowohl bei Si-Partikeln auf der Agglomeratoberfläche (a) als auch bei beschichteten MW-CNT (b) zu erkennen.

Analog zu 4.3.1 wurde die theoretische Schichtdicke der Li_2CO_3 -Beschichtung abgeschätzt. Sie beträgt weniger als 1 nm und ist damit geringer als bei Si-Pulver, das mithilfe desselben Verfahrens funktionalisiert wurde ($\text{Si_C_Li}_2\text{CO}_3$, vgl. 4.3.1). Bei einer gleichmäßigen Schichtdicke von < 1 nm ist weder eine wesentliche Veränderung der Oberflächenmorphologie noch eine signifikante Verringerung der BET-Oberfläche zu erwarten. Da die Beobachtungen von den Erwartungen abweichen, wird vermutet, dass die Funktionskomponenten nicht homogen innerhalb der MW-CNT/Si-Agglomerate abgeschieden werden, sondern, dass im äußeren Bereich der Agglomerate eine stärkere Beschichtung stattfindet.

Selbsttragende C/Si-Komposite Im Gegensatz zu Si-beschichteten MW-CNT weisen selbsttragende C/Si-Komposite mit ca. $1 - 10 \text{ m}^2/\text{g}$ nur eine moderate BET-Oberfläche auf (vgl. Abbildung 4.22), zeigen allerdings eine wesentlich stärkere Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Si-Gehalt (vgl. Abbildung 4.23). Daher wurde untersucht, ob die nasschemische Oberflächenfunktionalisierung mit Kohlenstoff auf Si-beschichtete Kohlefasergelege übertragbar ist. Mit der Kohlenstoffbeschichtung wurde das Ziel verfolgt, die elektrische Leitfähigkeit im Bereich der Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche zu erhöhen und dadurch einen verbesserten Ladungsaustausch zu ermöglichen.

Als Substratmaterialien wurden mit ca. 16 bzw. 32 Gew.% Si beschichtete Kohlefasergelege mit *in situ* erzeugten Kohlenstoffnanofasern (CFF_CNF + 16% Si bzw. CFF_CNF + 32% Si) eingesetzt. Die durch die Pyrolyse von Saccharose erzielte Massenzunahme betrug ca. 2 - 3 Gew.%. Daraus lässt sich bei Annahme homogener Beschichtung eine theoretische Schichtdicke von ca. 1 - 4 nm abschätzen. Wie erwartet ließ sich in REM-Untersuchungen keine signifikante Änderung der Oberflächenmorphologie feststellen.

In Vorversuchen wurde die nasschemische Abscheidung von Kohlenstoff auf dem kommerziellen Ausgangsmaterial GDL 10 AA getestet. Da die Massenzunahme mit ca. 4 - 9 Gew.% etwas höher liegt und das Ausgangsmaterial gleichzeitig eine geringere BET-Oberfläche aufweist als mit Kohlenstoffnanofasern modifizierte Kohlefasergelege, ergibt sich eine deutlich größere theoretische Schichtdicke von ca. 15 - 37 nm. In REM-Aufnahmen ist die Kohlenstoffschicht an einigen Stellen als feine Netzwerkstruktur erkennbar (vgl. Abbildung A.18c, S. 147). Davon abgesehen kann sie als gleichmäßige Beschichtung erahnt werden, die die Oberflächenstruktur der Kohlenstofffa-

sern vergleichmäßig und ihre Konturen weniger scharf erscheinen lässt (vgl. Abbildung A.18b, S. 147).

Daraus wird geschlossen, dass mithilfe der nasschemischen Oberflächenfunktionalisierung eine gleichmäßige Abscheidung von Kohlenstoff auf selbsttragenden Substraten möglich ist. Auch wenn kein optischer Nachweis erbracht werden konnte, wird daher angenommen, dass der abgeschiedene Kohlenstoff bei oberflächenfunktionalisierten CFF_CNF/Si-Kompositen ebenfalls als dünne, gleichmäßige Beschichtung vorliegt und somit für eine potentielle Erhöhung des Ladungsaustauschs an der Grenzfläche zum Elektrolyten zur Verfügung steht.

4.4. Elektrochemische Eigenschaften

Im Folgenden werden die Ergebnisse der in 3.4.3 beschriebenen elektrochemischen Messungen vorgestellt. Für eine Gesamtübersicht aller elektrochemisch untersuchten Materialvarianten wird auf Abbildung 3.12 verwiesen.

4.4.1. Einfluss der Komplexität der hierarchischen Struktur

Ein Ziel dieser Arbeit ist es, Erkenntnisse über die Zusammenhänge zwischen der Struktur sowie den damit einhergehenden physikalischen Materialeigenschaften von C/Si-Kompositen und deren elektrochemischen Eigenschaften zu gewinnen. Wie in 3.4 beschrieben, wurden dazu sowohl selbsttragende als auch partikuläre C/Si-Komposite auf Basis von Kohlenstoffsubstraten mit unterschiedlicher hierarchischer Struktur als selbsttragende Elektroden bzw. als Aktivmaterialien in binderbasierten Elektroden eingesetzt. Die elektrochemische Zyklisierung erfolgte gemäß dem Protokoll der Tiefenzyklisierung (vgl. Abbildung 3.15), bei dem sowohl Lithiierung als auch Delithiierung ausschließlich galvanostatisch (18,6 bzw. 100 mA/g) über einen weiten Spannungsbereich (5 mV - 1,5 V) erfolgen.

Abbildung 4.28 zeigt die spezifischen Lithiierungs- und Delithiierungskapazitäten von C/Si-Kompositen auf Basis von unmodifizierten Kohlenstofffasern (CF), Kohlenstofffasergelege (CFF) und *Multiwall Carbon Nanotubes* (MW-CNT) mit einem Siliciumgehalt von ca. 20 Gew.% in Abhängigkeit der Zyklenzahl. Zudem sind Werte für mit Kohlenstoffnanofasern (CNF) bzw. MW-CNT hierarchisch modifizierten C/Si-Kompositen (soweit verfügbar) ähnlichen Si-Gehalts angegeben. Spezifische Kapazität und spezifischer Strom beziehen sich im Folgenden, wenn nicht anders angegeben, auf die Gesamtmasse des als selbsttragende Elektrode bzw. partikuläres Aktivmaterial eingesetzten C/Si-Komposits.

Es fällt auf, dass sich selbst bei Proben mit vergleichbaren Siliciumgehalten die massenspezifischen Kapazitätswerte teilweise erheblich unterscheiden. Es ist davon auszugehen, dass die angegebenen, gravimetrisch bzw. thermogravimetrisch bestimmten Siliciumgehalte aufgrund teils inhomogener Abscheidung des Siliciums auf dem Kohlenstoffsubstrat (vgl. 4.2.1) vom tatsächlichen Si-Gehalt des verwendeten Probenmaterials abweichen können. Die Differenzen zwischen nominellem und tatsächlichem Si-Anteil können allerdings nicht als alleinige Ursache für die beobachteten Kapazitätsunterschiede angesehen werden, da sich neben den Anfangskapazitäten auch die mit steigender Zyklenzahl aufgetragenen Kapazitätsverläufe der untersuchten C/Si-Komposite und die der irreversiblen Kapazität c_{irrev} entsprechende Differenz zwischen Lithiierungs- und Delithiierungskapazität unterscheiden. Wiederholungsmessungen, die an einigen der Probenmaterialien durchgeführt wurden, zeigen weitgehend die gleichen Kapazitätsverläufe.

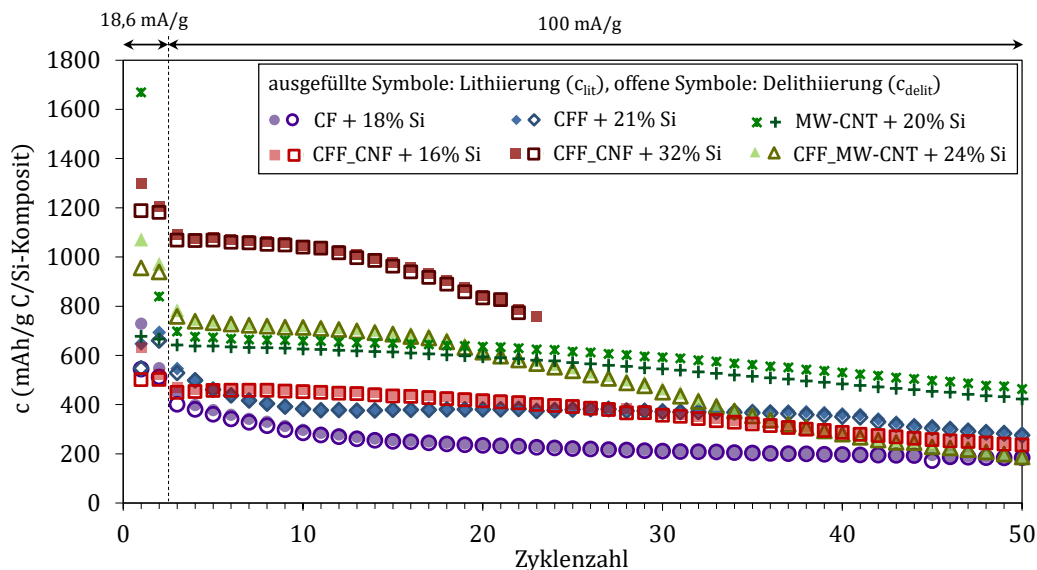


Abbildung 4.28.: Spezifische Lithierungs- und Delithierungskapazitäten von C/Si-Kompositen mit unterschiedlicher hierarchischer Struktur in Abhängigkeit der Zyklenzahl. Die angegebenen spezifischen Kapazitäten und Ströme beziehen sich auf die Gesamtmasse der als selbsttragende Elektroden bzw. als Aktivmaterial in binderbasierten Elektroden eingesetzten C/Si-Komposite.

Daher stellt sich die Frage, ob die beobachteten Unterschiede der Kapazitätswerte und -verläufe charakteristisch für die jeweilige Kompositstruktur sind und ob C/Si-Komposite mit unterschiedlicher hierarchischer Struktur jeweils spezifisch ausgeprägten Degradationsmechanismen unterliegen. Zur Untersuchung dieser Fragestellung wurden die Zusammenhänge zwischen den in 4.2 dargestellten physikalischen Eigenschaften und den elektrochemischen Messdaten der im Rahmen dieser Arbeit mittels PE-CVD hergestellten C/Si-Komposite analysiert.

Dazu wurde unter anderem die irreversible Kapazität des ersten Zyklus betrachtet (s. Abbildung 4.29). Wie in 2.1.4 beschrieben, findet zu Beginn einer elektrochemischen Messung zunächst eine Konditionierung der Elektroden statt. Die dabei im ersten Zyklus auftretende irreversible Kapazität wird bei Anodenmaterialien in erster Linie der Ausbildung einer *solid electrolyte interphase* an der Grenzfläche zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt zugeschrieben. Daher ist zu erwarten, dass die auf *SEI*-Bildung zurückzuführende irreversible Kapazität mit zunehmender für Elektronen und Elektrolytbestandteile zugänglicher Oberfläche steigt.

Abbildung 4.29, links, zeigt die auf die Aktivmaterialmasse bezogene irreversible Kapazität des ersten Zyklus von Elektroden mit Kohlenstoffmaterialien und C/Si-Kompositen unterschiedlicher hierarchischer Struktur in Abhängigkeit der logarithmisch aufgetragenen BET-Oberfläche der Aktivmaterialien. Die massenbezogene irreversible Kapazität steigt näherungsweise linear mit zunehmender BET-Oberfläche. Daraus wird geschlossen, dass die elektrochemisch zugängliche Oberfläche in erster Näherung durch die BET-Oberfläche der Aktivmaterialien abgebildet werden kann. Zu beachten ist, dass die CF- und CF/Si-basierten Elektroden im Gegensatz zu allen anderen Elektroden zusätzlich 10 Gew.% Leitruß (CB, Vulcan® XC72R) enthalten. Aufgrund seiner sehr viel höheren BET-Oberfläche von ca. $220 \text{ m}^2/\text{g}$ im Vergleich zu unbeschichteten und Si-beschichteten Kohlenstofffasern (ca. $0,7$ bzw. $1,5 \text{ m}^2/\text{g}$) kann die elektrochemische Aktivität des verwendeten Leitrußes bei dieser Betrachtung nicht vernachlässigt werden. Sein Anteil an der BET-Oberfläche der elektrochemisch aktiven Elektrodenmaterialien (CF bzw. CF/Si und CB) beträgt $\geq 95 \%$ und ist bei den Abbildung 4.29 zugrundeliegenden BET-Oberflächenwerten

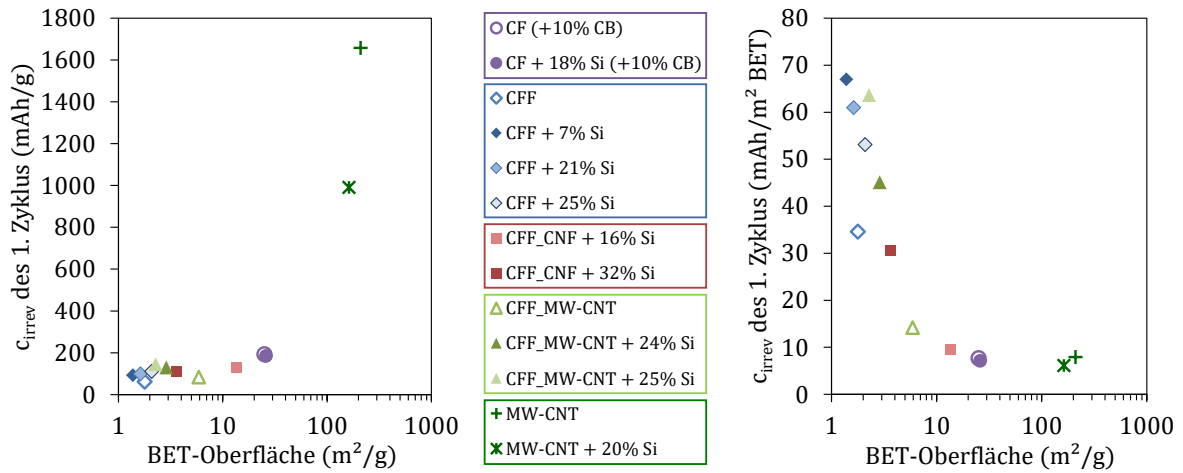


Abbildung 4.29.: Auf die Masse (links) und die BET-Oberfläche (rechts) der Aktivmaterialien bezogene irreversible Kapazität des ersten Zyklus von Zellen mit Elektroden basierend auf Aktivmaterialien unterschiedlicher hierarchischer Struktur und Zusammensetzung. Bei CF- und CF/Si-basierten binderbasierten Elektroden ist der Beitrag der BET-Oberfläche des enthaltenen Leitrußes berücksichtigt.

berücksichtigt.

In Abbildung 4.29, rechts, sind dieselben irreversiblen Kapazitätsdaten bezogen auf die BET-Oberfläche der elektrochemisch aktiven Materialien dargestellt. Daraus geht hervor, dass die oberflächenbezogene irreversible Kapazität bei geringen BET-Oberflächen mit zunehmender Oberfläche zunächst stark absinkt und dann in einen nahezu konstanten Sättigungswert übergeht. Unter der Annahme, dass bei C/Si-Aktivmaterialien unterschiedlicher Zusammensetzung im Wesentlichen die gleichen Reaktionen bei der *SEI*-Bildung ablaufen und dass die der irreversiblen Kapazität entsprechende elektrische Ladung proportional zur Stoffmengenänderung ist (Faraday-Gesetz), lässt sich ableiten, dass die Reaktionsprodukte mit zunehmender BET-Oberfläche auf eine größere Aktivmaterialoberfläche verteilt werden. Geht man von einer gleichmäßigen Bedeckung und vergleichbaren Dichte der Reaktionsprodukte aus, ergibt sich für Aktivmaterialien mit höherer BET-Oberfläche eine dünnere *SEI* nach dem ersten Zyklus.

Die in Abbildung 4.29 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass insgesamt eine stärkere Abhängigkeit der irreversiblen Kapazität des ersten Zyklus von der Oberfläche der elektrochemisch aktiven Materialien als von der deren Zusammensetzung und anderen physikalischen Eigenschaften besteht.

Die irreversible Kapazität der Folgezyklen wurde in Form der kumulierten irreversiblen Kapazität $CRIC$ ausgewertet. Wie in 2.2.2 beschrieben, wird die irreversible Kapazität, die bei der Lithiierung auftritt, in erster Näherung Prozessen zugeordnet, die mit der *SEI*-Bildung in Zusammenhang stehen. Der irreversible Kapazitätsanteil, der während der Delithiierung zustande kommt, wird hingegen mit der Dekontaktierung von Aktivmaterial in Verbindung gebracht. In Abbildung 4.30 sind kumulierte relative irreversible Lithiierungs- und Delithiierungskapazitätswerte ($CRIC_{lit}$ bzw. $CRIC_{delit}$) aufgetragen, die aus den in Abbildung 4.28 gezeigten Zyklierdaten von C/Si-Kompositen und Vergleichsdaten ausgewählter Kohlenstoffsubstrate berechnet wurden. Dargestellt sind die Werte beginnend mit dem 10. Zyklus im Abstand von jeweils 10 Zyklen mehrheitlich bis zum 50. Zyklus. Um zusätzliche Polarisierungseffekte durch die Änderung der Stromstärke auszuschließen, wurden nur die irreversiblen Kapazitäten der Zyklen kumuliert, die mit 100 mA/g gemessen wurden (ab dem dritten Zyklus).

Vergleichbar mit dem Kapazitätsverlauf (s. Abbildung 4.28) scheint sich auch in Abbildung 4.30 ein charakteristischer Verlauf für jede Art von Aktivmaterial zu ergeben. Besonders fällt auf,

4. Ergebnisse

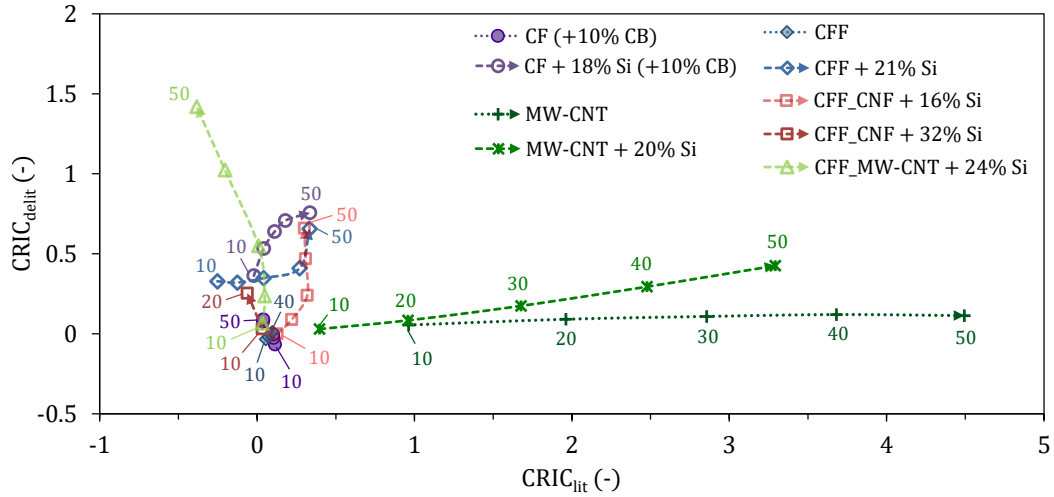


Abbildung 4.30.: Vergleich der kumulierten relativen irreversiblen Lithiierungs- und Delithiierungskapazitäten ($CRIC_{lit}$ bzw. $CRIC_{delit}$) von C/Si-Kompositen und ausgewählten Kohlenstoffsubstraten mit unterschiedlicher hierarchischer Struktur. Die Beschriftung der Datenpunkte bezieht sich auf die zugehörige Zyklenzahl. Zur Wahrung der Übersichtlichkeit sind mehrheitlich nur die Werte des ersten und des letzten dargestellten Zyklus einer Datenreihe beschriftet. Die Zyklenzahl der dazwischenliegenden Punkte steigt analog zu MW-CNT und MW-CNT + 20% Si entlang der Führungslinie in 10er-Schritten an. Kumuliert sind jeweils die irreversiblen Kapazitäten von Zyklen, die mit 100 mA/g gemessen wurden (ab dem 3. Zyklus).

dass $CRIC_{lit}$ von MW-CNT-haltigen Elektroden um ein Vielfaches höher ist als von Elektroden mit Aktivmaterialien auf Basis von Kohlenstofffasern und Kohlenstoffasergelegen. Ausgehend von der vereinfachten Annahme, dass die irreversible Lithiierungskapazität durch *SEI*-Bildung zustande kommt, lässt sich daraus schließen, dass der Hauptgrund für den Kapazitätsverlust MW-CNT-haltiger Elektroden in einem während der Zyklierung fortschreitenden Wachstum der *SEI* liegt. Plausibilisiert wird diese Schlussfolgerung durch die um mehr als eine Größenordnung höhere BET-Oberfläche von MW-CNT und MW-CNT/Si-Kompositen im Vergleich zu den anderen untersuchten Materialien (vgl. 4.2.2) sowie die aus der irreversiblen Kapazität des ersten Zyklus abgeleitete dünnere *SEI* dieser Materialien. Es wird angenommen, dass es aufgrund der hohen elektrochemisch aktiven Oberfläche sehr viel länger dauert bis die *SEI* eine gegen weitere Elektrolytzersetzung passivierende Wirkung erreicht hat.

Bei den Ausgangsmaterialien ohne Si-Beschichtung (CF, CFF) sind weder $CRIC_{lit}$ noch $CRIC_{delit}$ besonders stark ausgeprägt, wohingegen bei allen Si-haltigen Materialien $CRIC_{delit}$ signifikante Werte erreicht. Auch hier scheint die vereinfachte Annahme plausibel, dass aufgrund der Volumenänderung des Siliciums bei der Zyklierung Dekontaktierung des Aktivmaterials eine wesentliche Rolle beim Kapazitätsverlust dieser Materialien spielt. Die Entwicklung der $CRIC$ -Werte mit der Zyklenzahl unterscheidet sich bei den unterschiedlich strukturierten Materialien jedoch erheblich. Teilweise treten auch negative Werte auf (z. B. CFF + 21% Si, CFF_MW-CNT + 24% Si), was auf den ersten Blick nicht mit den bisher getroffenen Annahmen erklärbar ist.

Daher wurde eine eingehendere Analyse der Zusammenhänge zwischen Degradationsmechanismen und Struktur der untersuchten C/Si-Komposite vorgenommen, bei der neben dem Verlauf der Lithiierungs- und Delithiierungskapazität sowie der kumulierten relativen irreversiblen Kapazität mit der Zyklenzahl auch die Entwicklung des Innenwiderstands (R_i) und der differentiellen

Kapazität (dQ/dU) betrachtet wurden. Die Ergebnisse werden im Folgenden näher erläutert.

Elektroden mit partikulären Aktivmaterialien In Abbildung 4.31 sind weitere Größen aufgetragen, die aus Zyklieruntersuchungen von siliciumbeschichteten Kohlenstofffasern (CF + 18% Si) abgeleitet wurden. Neben der Lithiierungs- und Delithiierungskapazität ist in Abbildung 4.31 a (oben) die coulometrische Effizienz CE angegeben, die das Verhältnis aus Delithiierungs- und Lithiierungskapazität des jeweiligen Zyklus repräsentiert und der prozentualen reversiblen Kapazität entspricht. Abbildung 4.31 a (mitte) zeigt die ab dem dritten Zyklus kumulierten irreversiblen Lithiierungs- und Delithiierungskapazitäten $CRIC_{lit}$ bzw. $CRIC_{delit}$, ebenso wie die ab dem ersten Zyklus kumulierte relative irreversible Gesamtkapazität $CRIC$ in Abhängigkeit der Zyklenzahl. Innenwiderstandswerte, die im delithiierten Zustand zu Beginn des jeweiligen Zyklus ($R_{i,delit}$) und im lithiierten Zustand ($R_{i,lit}$) am Umschaltzeitpunkt zwischen Laden und Entladen berechnet wurden (vgl. 2.2.2), sind in Abbildung 4.31 a (unten) dargestellt. Abbildung 4.31 b zeigt die kapazitätsabhängigen Spannungsprofile (U vs. c) ausgewählter Zyklen. Deren Auftragung in Form der differentiellen Kapazität (dQ/dU) ist in Abbildung 4.31 c (oben) dargestellt. Differentielle Kapazitätswerte einer Messung mit unbeschichteten Kohlenstofffasern sind zum Vergleich in Abbildung 4.31 c (unten) gezeigt. Die beschriebene Darstellungsweise gilt analog für die elektrochemischen Daten der weiteren in diesem Abschnitt vorgestellten Elektrodenmaterialien. Die Daten der unbeschichteten Kohlenstoffsubstrate sind in A.5 (ab S. 149) aufgeführt und können zum Vergleich mit den C/Si-Kompositen herangezogen werden.

Wie Abbildung 4.31 zeigt, geht der starke Kapazitätsrückgang von CF + 18% Si innerhalb der ersten 10 Zyklen (Abbildung 4.31 a, oben) mit einem starken Anstieg von $CRIC_{delit}$ (Abbildung 4.31 a, mitte) und einer Abnahme des Innenwiderstands sowohl im lithiierten als auch im delithiierten Zustand (Abbildung 4.31 a, unten) einher. Der Grund dafür wird in erster Linie in einer mechanischen Dekontaktierung des schlecht elektrisch leitfähigen Siliciums unter Ausbildung besser elektrisch leitfähiger Pfade gesehen.

Aus der Auftragung der differentiellen Kapazität (Abbildung 4.31 c, oben) zeigt sich anhand des ausgeprägten negativen Peaks bei ca. 0,1 V, dass bei der Lithiierung im ersten Zyklus erwartungsgemäß eine 2-Phasen-Reaktion zwischen kristallinem Si (cr-Si) und amorphem Li-Silicid (a-Li_xSi) stattfindet. Der breite Peak zwischen ca. 0,16 V und 0,3 V und der unterhalb von 40 mV in Richtung 0 V abfallende Ast weisen aber auch auf eine elektrochemische Aktivität des Kohlenstoffsubstrats hin. In den nachfolgenden Lithiierungshalbzyklen sind zwei breite Peaks im Bereich um ca. 0,1 V und 0,25 V erkennbar, die auf die Lithiierung von amorphem Silicium (a-Si) in einer 1-Phasen-Reaktion hinweisen und teilweise von den Peaks der Li-Interkalation bzw. -Adsorption des Substrats überlagert werden. Der schwach ausgeprägte Peak zwischen ca. 10 und 20 mV deutet auf die Umwandlung des vollständig lithiierten Silicids in die kristalline Li₁₅Si₄-Phase (cr-Li₁₅Si₄) hin. Anhand des scharfen Delithiierungspeaks zwischen ca. 0,4 und 0,5 V im Bereich positiver differentieller Kapazitäten bestätigt sich das Auftreten von cr-Li₁₅Si₄. Der Peak ist der 2-Phasen-Reaktion zwischen cr-Li₁₅Si₄ und a-Li_xSi zuzuordnen. Die leichte Verschiebung zu höheren Spannungen ab dem 3. Zyklus kommt ebenso wie die Verschiebung der Lithiierungspeaks zu niedrigeren Spannungen durch die höhere Stromstärke und die damit einhergehende stärkere Polarisierung zustande. Der Peak tritt in allen Zyklen auf, seine Intensität nimmt allerdings nach dem zweiten Zyklus mit steigender Zyklenzahl kontinuierlich ab.

Wie in 2.3.2 beschrieben, gehen 2-Phasen-Reaktionen mit inhomogenen Volumenänderungen einher, die zu besonders starken mechanischen Belastungen des Materials führen. Daher ist anzunehmen, dass die Umwandlungsprozesse zwischen kristallinem Li₁₅Si₄ und amorphem Li-Silicid bzw. Si zu einer mechanischen Dekontaktierung siliciumhaltigen Aktivmaterials führen. Der Kontaktverlust von Li-Silicid führt dazu, dass eingelagertes Lithium nicht mehr entnommen werden kann, was sich in einer geringeren Delithiierungskapazität im Vergleich zur Lithiierungskapazität

4. Ergebnisse

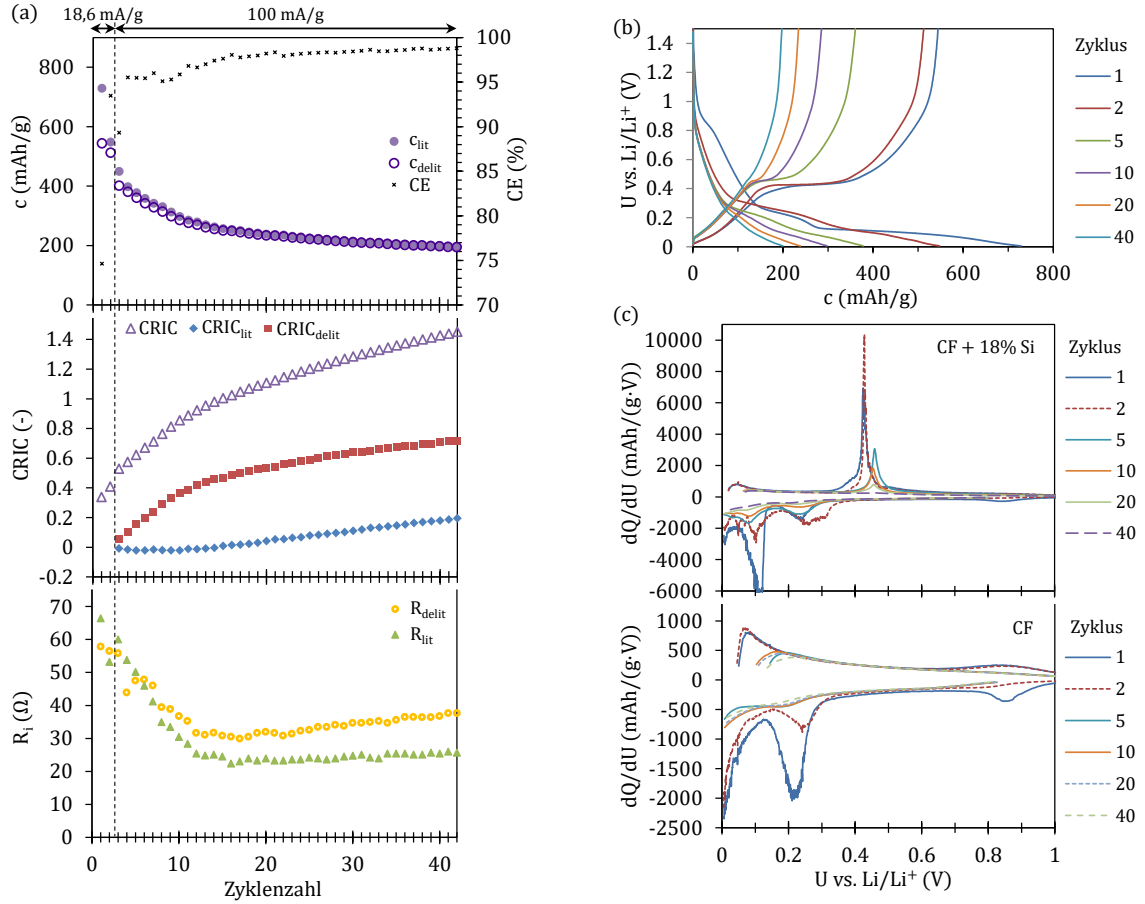


Abbildung 4.31.: Daten der elektrochemischen Zyklierung von siliciumbeschichteten Kohlenstofffasern (CF + 18% Si): a) oben: Lithiierungskapazität (c_{lit}), Delithiierungskapazität (c_{delit}) und coulometrische Effizienz (CE) in Abhängigkeit der Zyklenzahl; Mitte: kumulierte relative irreversible Gesamtkapazität ($CRIC$, kumuliert ab dem 1. Zyklus), kumulierte relative irreversible Lithiierungskapazität ($CRIC_{lit}$ bzw. $CRIC_{delit}$, kumuliert ab dem 3. Zyklus); unten: Innenwiderstand im delithiierten Zustand zu Beginn des Zyklus ($R_{i,delit}$) und im lithiierten Zustand ($R_{i,lit}$). b) Spannungsprofile ausgewählter Zyklen in Abhängigkeit der spezifischen Kapazität. c) oben: differentielle Kapazität aufgetragen über der Spannung; unten: zum Vergleich ist der differentielle Kapazitätsverlauf unbeschichteter Kohlenstofffasern (CF) dargestellt. Die Daten in c) wurden nach der Bildung der Ableitung geglättet.

des jeweiligen Zyklus und einer coulometrischen Effizienz $< 100\%$ äußert. Daher steht in jedem Folgezyklus weniger kontaktiertes und somit elektrochemisch aktives Silicium zur Verfügung. Die nutzbare Speicherkapazität des Siliciums sinkt und folglich auch die Intensität der Delithiierungspeaks im dQ/dU -Diagramm bzw. die korrespondierende Ausdehnung des Spannungsplateaus in der U vs. c -Auftragung (Abbildung 4.31 b). Die pro Zyklus dekontaktierte Siliciummenge verringert sich mit fortschreitender Zyklenzahl wegen des sinkenden noch elektrochemisch aktiven Siliciumanteils. Daher verläuft die Kapazitätsabnahme degressiv und die coulometrische Effizienz steigt.

Nach dem 10. Zyklus bleibt $R_{i,lit}$ nahezu konstant und $R_{i,delit}$ steigt geringfügig an. Da $CRIC_{lit}$ ebenfalls zunimmt, wird davon ausgegangen, dass die *SEI*-Bildung an Elektrodenoberflächen, die

durch die mechanische Dekontaktierung siliciumhaltiger Phasen freigelegt wurden, nun stärker ins Gewicht fällt. Die für höhere Zyklenzahlen fortschreitende Verringerung der Intensität des $\text{cr-Li}_{15}\text{Si}_4$ -Delithiierungspeaks spricht allerdings dafür, dass auch weiterhin eine Dekontaktierung von Silicium stattfindet. Gegen Ende der Zyklierung sind im dQ/dU -Diagramm kaum mehr Peaks zu erkennen, die auf eine Reaktion von Silicium hinweisen. Da zudem die spezifische Kapazität in etwa auf das Niveau des siliciumfreien Ausgangsmaterials (vgl. Abbildung A.21, S. 152) absinkt, wird angenommen, dass die Restkapazität nach dem 40. Zyklus in Höhe von ca. 200 mAh/g in erster Linie auf die elektrochemische Aktivität des Kohlenstoffs zurückzuführen ist.

Ein Ansteigen von $R_{i,\text{delit}}$ wird auch beim siliciumfreien Ausgangsmaterial beobachtet (vgl. Abbildung A.21, S. 152). Denkbar wäre daher, dass durch die vorausgehende mechanische Dekontaktierung und Degradation des Siliciums eine Elektrodenstruktur entstanden ist, die mehr elektrische Leitpfade im lithiierten und damit stärker komprimierten Zustand aufweist als im delithiierten Zustand. Aber auch ein Einfluss der Gegenelektrode kann nicht ausgeschlossen werden. Die ab dem 8. Zyklus insgesamt geringeren Werte für $R_{i,\text{lit}}$ im Vergleich zu $R_{i,\text{delit}}$ könnten auch mit der Reaktionswärme zusammenhängen, die bei der Lithiierung frei wird. Dadurch erhöht sich möglicherweise die Ionenleitfähigkeit während der Lithiierung und verringert somit den Innenwiderstand der Elektrode und des Elektrolyten.

Abbildung 4.32 zeigt Zyklierdaten von mit 20 Gew.% Si beschichteten MW-CNT als Aktivmaterial. Zur Herstellung stabiler Elektroden wurde bei der Verarbeitung von MW-CNT und MW-CNT/Si-Kompositen 50 Gew.% PVDF-Binder anstatt 10 Gew.% bei CF-basierten Aktivmaterialien benötigt. Zudem wurde auf den Einsatz von Leitruß verzichtet. Obwohl die MW-CNT/Si-haltige Elektrode eine dünnere Schichtdicke (exklusive Cu-Folie) von nur ca. 30 μm im Gegensatz zu 45 μm bei der untersuchten Elektrode mit CF + 18% Si aufweist, ist der Innenwiderstand zu Beginn der Zyklierung von MW-CNT + 20% Si ca. drei mal höher als bei CF + 18% Si (s. Abbildung 4.31). Daher wird angenommen, dass der wesentlich größere Innenwiderstand MW-CNT-haltiger Elektroden auf den höheren Binderanteil im Verhältnis zu elektronisch leitfähigen Komponenten in der Elektrode zurückzuführen ist.

Der Innenwiderstand ändert sich kaum im Laufe der Zyklierung. $R_{i,\text{lit}}$ und $R_{i,\text{delit}}$ liegen eng beieinander mit Werten von ca. 150 Ω . Es wird davon ausgegangen, dass die starke Zunahme von $CRIC_{\text{lit}}$ mit steigender Zyklenzahl mit einem voranschreitenden *SEI*-Wachstum in Zusammenhang steht. Trotz des hohen Si-Anteils von ca. 20% gibt es bis zum 15. Zyklus keine Anzeichen für eine Degradation des Siliciums. Erst danach steigt auch $CRIC_{\text{delit}}$ leicht an. Es wird angenommen, dass die Elektrolytzersetzung an der durch Dekontaktierung von Silicium zugänglich gewordenen Oberfläche zum progressiven Verlauf von $CRIC_{\text{lit}}$ führt.

Der ausgeprägte Peak zwischen ca. 0,8 V und 1 V im ersten Zyklus der dQ/dU -Diagramme von MW-CNT und MW-CNT + 20% Si wird in Übereinstimmung mit der Literatur (vgl. 2.1.4) der *SEI*-Bildung durch Elektrolytzersetzung zugeordnet. Anhand des Richtung 0 V stark abfallenden Verlaufs der Lithiierungskurven im dQ/dU -Diagramm des Substratmaterials zeigt sich, dass die elektrochemische Aktivität von MW-CNT in erster Linie auf Adsorption von Lithium beruht. Interkalations- bzw. Deinterkalationspeaks, die den *graphite intercalation compounds (GIC)* zugewiesen werden können, sind nicht erkennbar. Insbesondere in den ersten beiden Zyklen von MW-CNT, sind die der Li-Desorption zuzuordnenden Merkmale der Delithiierungskurve weniger stark ausgeprägt als die korrespondierenden Adsorptionsbeiträge des Lithiierungshalbzyklus (s. Abbildung 4.32 c, unten). Da abgesehen vom ersten Zyklus kein charakteristischer *SEI*-Peak im Spannungsbereich von 0,8 - 1 V vorhanden ist, wird angenommen, dass für die stark steigenden $CRIC_{\text{lit}}$ -Werte des Substratmaterials (vgl. Abbildung A.23, S. 154) und damit auch die geringe coulometrische Effizienz in den Folgezyklen vor allem die Prozesse im Spannungsbereich unterhalb 0,5 V verantwortlich sind. Da nachgewiesen wurde, dass sich die Zusammensetzung der *SEI* dynamisch verhält und sich auch bei niedrigen Potentialen noch verändert (vgl. 2.3.2),

4. Ergebnisse

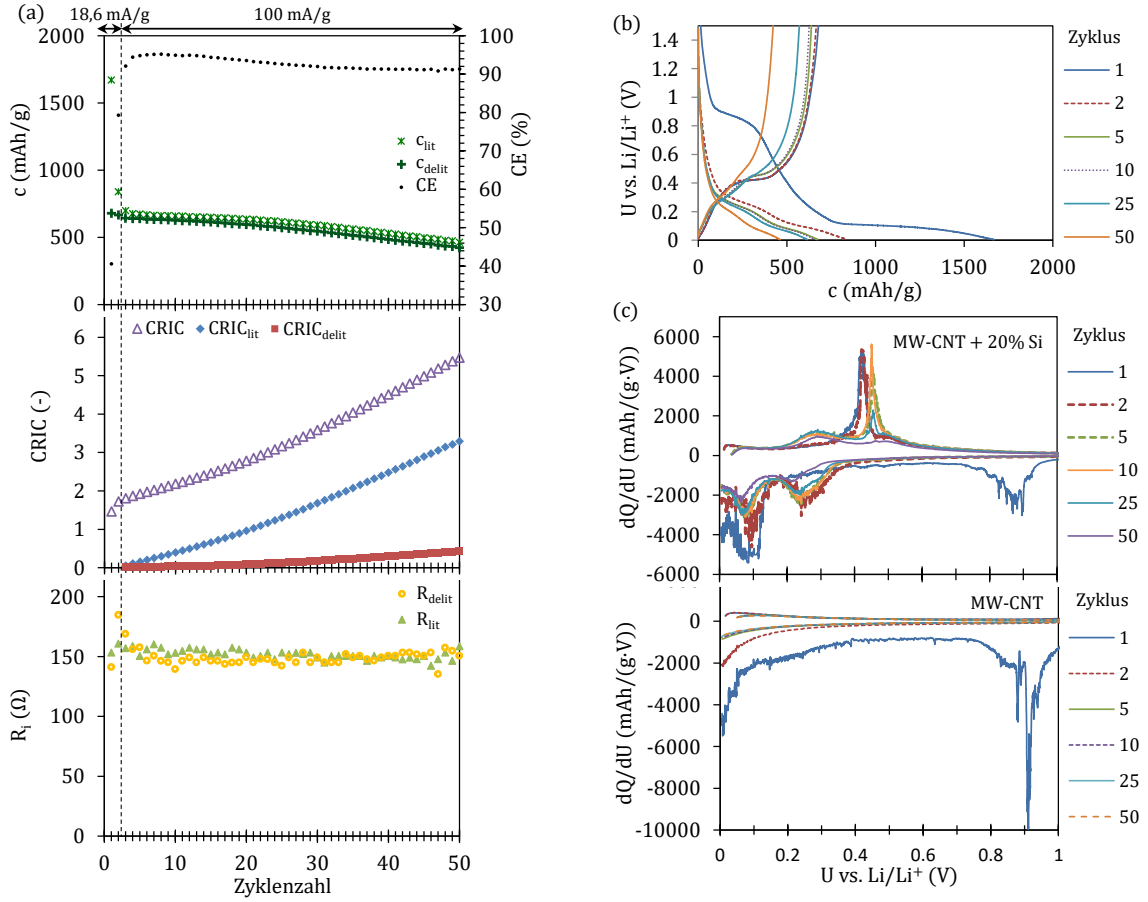


Abbildung 4.32.: Daten der elektrochemischen Zyklierung von MW-CNT + 20% Si: Die Darstellung erfolgt analog Abbildung 4.31.

können die stärker ausgeprägten Lithierungsmerkmale dennoch mit der *SEI*-Bildung in Zusammenhang stehen. Alternativ könnte eine kinetische Hemmung der Li-Desorption zur irreversiblen Bindung zwischen Lithium und dem Aktivmaterial (*Li trapping*) führen und somit für die geringe coulometrische Effizienz verantwortlich sein.

Aus dem dQ/dU -Diagramm der siliciumbeschichteten MW-CNT (Abbildung 4.32 c, oben) geht hervor, dass im ersten Zyklus analog zu CF + 18% Si eine Amorphisierung von kristallinem Si stattfindet, während in den Folgezyklen hauptsächlich amorphes Si lithiiert wird. In den ersten beiden Zyklen wird eine vollständige Umwandlung in kristallines $Li_{15}Si_4$ erreicht, was an den charakteristischen Delithierungspicks im Bereich von 0,4 - 0,5 V erkennbar ist. Bei höherer Stromstärke (ab Zyklus 3) tritt im Delithierungshalbzyklus zusätzlich ein breiter Peak um ca. 0,3 V auf, der der Delithierung von amorphem Li_xSi mit $x > 2$ zuzuordnen ist (vgl. 2.3.2). Es wird davon ausgegangen, dass lokale Konzentrationsüberspannungen zu einer inhomogenen Phasenverteilung von noch amorphem Li_xSi und bereits kristallisiertem $Li_{15}Si_4$ führen (vgl. 2.3.2). Erst ab einer Zyklenzahl von > 30 verschwindet der Delithierungspick von kristallinem $Li_{15}Si_4$ und der zweite Delithierungspick für amorphes Li_xSi mit $x < 2$ wird sichtbar. Mögliche Gründe für die unterbleibende Kristallisation sind der Abbau von Konzentrationsüberspannungen durch eine homogenere elektrische Kontaktierung innerhalb der Elektrode oder eine langsamere Lithierungskinetik aufgrund einer dickeren bzw. stabileren *SEI*.

Da bei MW-CNT + 20% Si die Spannungsbereiche überlagert sind, in denen Legierungsbildung

zwischen Lithium und Silicium stattfindet bzw. Reaktionen zwischen Lithium oder Elektrolyt und dem Substrat ablaufen, ist es anhand der verfügbaren Daten nicht möglich zu identifizieren, ob die irreversible Kapazität durch *SEI*-Bildung an der Oberfläche von Silicium, von MW-CNT oder durch gehemmte Li-Desorption zustande kommt. Ein Vergleich der untersuchten partikulären C/Si-Aktivmaterialien lässt aber zumindest die Schlussfolgerung zu, dass bei MW-CNT-basierten Elektroden der Hauptgrund für die irreversible Kapazität in Lithium verbrauchenden Nebenreaktionen liegt und nicht wie im Falle von CF/Si-Kompositen in einer mechanischen Dekontaktierung des Aktivmaterials. Trotz ähnlichen Si-Gehalts und Auftretens der degradationsfördernden kristallinen $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ -Phase sind MW-CNT/Si-basierte Elektroden besser dazu geeignet, die mechanischen Belastungen bei der Zyklierung zu kompensieren als CF/Si-Komposite.

Selbsttragende Elektroden In Abbildung 4.33 sind die Zyklierdaten einer selbsttragenden Elektrode aus Kohlenstoffasergelege mit ca. 21 Gew.% Si-Beschichtung dargestellt. Im Gegensatz zu den bisher betrachteten binderbasierten Elektroden treten im Kapazitätsverlauf (Abbildung 4.33 a, oben) mehrere signifikante Steigungsänderungen auf. Damit in Zusammenhang stehend lassen sich verschiedene Phasen identifizieren, in denen jeweils unterschiedliche Degradationsmechanismen dominieren. Diese werden im Folgenden näher erläutert.

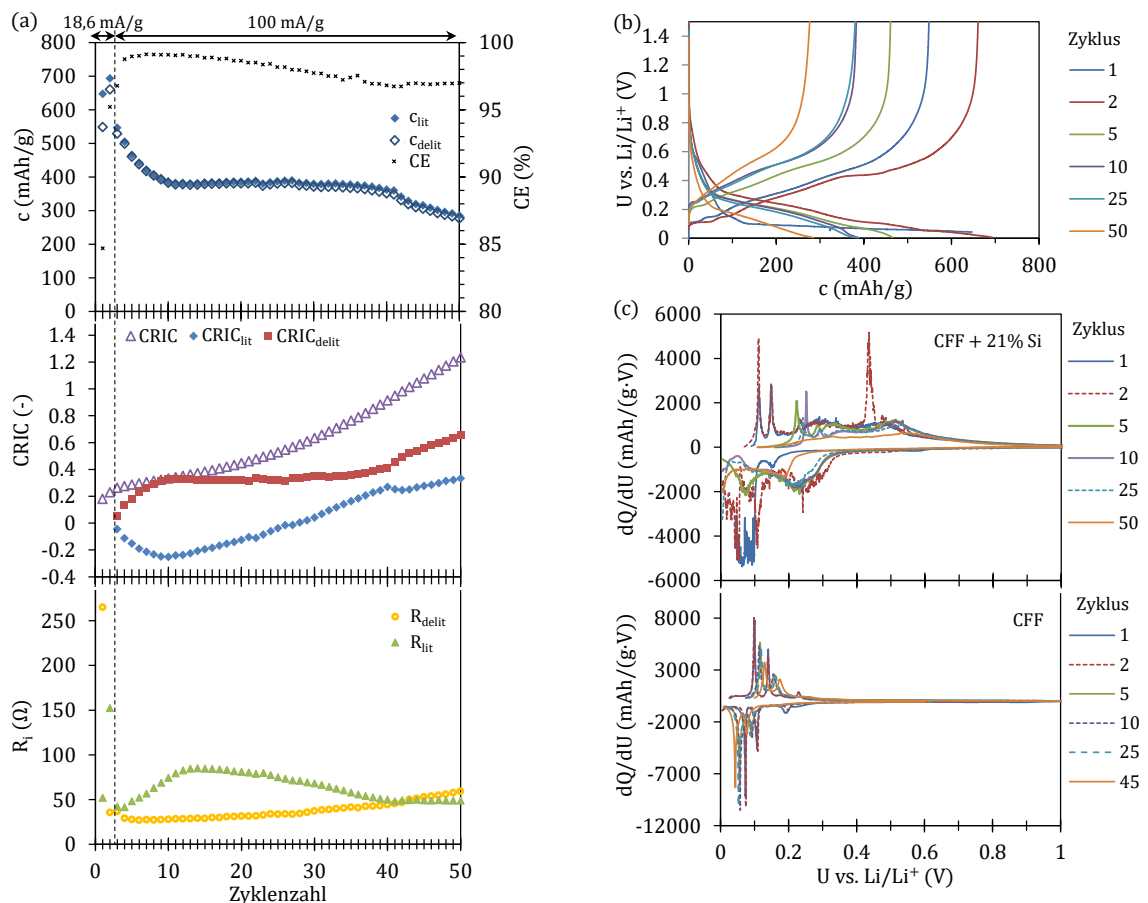


Abbildung 4.33.: Daten der elektrochemischen Zyklierung von CFF + 21% Si: Die Darstellung erfolgt analog Abbildung 4.31.

Im Gegensatz zu den bisher betrachteten C/Si-Aktivmaterialien steigen sowohl die Lithiierungs- als auch die Delithierungskapazität des zweiten Zyklus im Vergleich zum ersten Zyklus an. Ein

4. Ergebnisse

Blick auf die Innenwiderstandswerte (s. Abbildung 4.33 a, unten) offenbart zu Beginn der Zyklierung mit 265 Ohm den höchsten Innenwiderstand aller untersuchten Elektroden. Durch die Lithiierung sinkt der Wert auf ca. 50 Ω und liegt damit im Bereich des unbeschichteten Kohlefasergeleges (vgl. Abbildung A.22, S. 153) und trotz der wesentlich höheren Elektrodendicke (ca. 350 μm) etwas unterhalb von CF + 18% Si (66 Ω , s. Abbildung 4.31 a, unten). Anders als bei binderbasierten Elektroden, bei denen der Cu-Stromkollektor den elektrischen Kontakt zur Messelektrode herstellt, stehen selbsttragende Elektroden direkt im Kontakt mit der Messelektrode der elektrochemischen Zelle. Da die untersuchte CFF/Si-Elektrode auch auf der der Messelektrode zugewandten Seite von Silicium bedeckt ist, wird angenommen, dass die vermutlich vorhandene native SiO_2 -Schicht den Elektronentransport zu Beginn der Messung stark einschränkt und dadurch den hohen Innenwiderstand verursacht. Der eingeschränkte Elektronentransfer limitiert wiederum die Übertragung von Li-Ionen und verhindert im Unterschied zu den binderbasierten Elektroden mit partikulären C/Si-Aktivmaterialien das Auftreten von $\text{cr-Li}_{15}\text{Si}_4$ im ersten Zyklus.

Während der ersten Lithiierung baut sich die SiO_2 -Schicht ab (vgl. 2.3.2), was den wesentlich geringeren Widerstand nach der ersten Lithiierung erklärt. Die bessere elektrische Leitfähigkeit der Elektrode ist daher vermutlich auch der Hauptgrund für die höhere Kapazitätsausnutzung im zweiten Zyklus. Damit einher geht die vollständige Lithiierung bis zur Kristallisation von $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$, die sich anhand des dQ/dU -Diagramms (s. Abbildung 4.33 c, oben) bestätigt. Bei genauerer Betrachtung lassen sich neben dem Peak der Delithiierung von $\text{cr-Li}_{15}\text{Si}_4$ allerdings auch zwei weitere schwach ausgeprägte Peaks (um ca. 0,3 V bzw. 0,5 V) erkennen, die auf eine parallel stattfindende Delithiierung von $\text{a-Li}_x\text{Si}$ schließen lassen. Wie bei MW-CNT + 20% Si ist dies ein Hinweis auf lokal unterschiedliche Diffusions- und Ladungstransferbedingungen, die auf eine uneinheitliche elektronische bzw. ionische Leitfähigkeit innerhalb der Elektrode zurückgehen und zu einer inhomogenen Stromdichteverteilung führen.

Die Ausbildung von $\text{cr-Li}_{15}\text{Si}_4$ im zweiten Zyklus ist mit einer starken Volumenausdehnung verbunden. Daher wird angenommen, dass sich die Porosität der Elektrode im Laufe des zweiten Lithiierungshalbzyklus stark verringert. Dadurch verschlechtert sich die Zugänglichkeit des Elektrolyten zum Aktivmaterial, was wiederum als Ursache für den stark erhöhten $R_{i,\text{lit}}$ -Wert gesehen wird. Bei der anschließenden Delithiierung findet aufgrund der inhomogenen Volumenkontraktion vermutlich eine mechanische Dekontaktierung lithiierten Siliciums statt. Darauf wird die geringere Delithiierungskapazität im Vergleich zur Lithiierungskapazität des zweiten Zyklus zurückgeführt. Durch die verbesserte Zugänglichkeit des Elektrolyten zum Aktivmaterial nach der mechanischen Dekontaktierung eines Teils des Siliciums erklärt sich auch der stark gesunkene Innenwiderstand zu Beginn des dritten Zyklus ($R_{i,\text{delit}}$), der in etwa dem Wert vor der zweiten Lithiierung entspricht.

Ein Vergleich mit der differentiellen Kapazität des unbeschichteten Kohlefasergeleges (s. Abbildung 4.33 c, unten) zeigt, dass auch das Substrat in den ersten beiden Zyklen von CFF + 21% Si elektrochemisch aktiv ist. Die sehr viel stärkere Ausprägung der dQ/dU -Peaks von CFF (vgl. Abbildung A.22, S. 153) im Vergleich zu CF (vgl. Abbildung A.21, S. Abbildung A.21) lässt darauf schließen, dass die Kapazität des Kohlefasergeleges überwiegend durch Interkalation und Deinterkalation der in CFF enthaltenen Graphitflakes zustande kommt.

Die Erhöhung der Stromstärke im dritten Zyklus führt dazu, dass wegen der höheren Polarisation nur noch ein Teil des Aktivmaterials lithiiert wird. Daher sinkt die Lithiierungskapazität. Die Volumenausdehnung ist wesentlich geringer als im zweiten Zyklus und folglich $R_{i,\text{lit}}$ nur geringfügig höher als $R_{i,\text{delit}}$. Auffällig ist, dass zwischen dem 4. und dem 14. Zyklus der Innenwiderstand im lithiierten Zustand stark zunimmt, während R_i im delithiierten Zustand nur geringfügig steigt.

Zur Erklärung dieses Verhaltens wird folgendes Szenario angenommen: Durch die Volumenausdehnung während der Lithiierung verdichtet sich die Siliciumstruktur, was die Zugänglichkeit

des Elektrolyten zum Aktivmaterial, insbesondere zum Kohlenstoffsubstrat, einschränkt. Daher steigt $R_{i,\text{lit}}$ und c_{lit} sinkt. Hinweise auf eine Verdichtung der Elektrodenstruktur liefern auch *Post-mortem*-Analysen einer CFF/Si-Elektrode vergleichbarer Ausgangsstruktur, die im Zuge der Untersuchung des Einflusses der Konnektivität der Einzelkomponenten (s. 4.4.2) vorgestellt werden.

Bei der folgenden Delithiierung geht das Volumen der Si-Phase wieder annähernd auf den Ausgangswert zurück, weshalb $R_{i,\text{delit}}$ im nächsten Zyklus nur geringfügig zunimmt. Dabei entstehen Risse, die den Ladungsaustausch zwischen Elektrolyt und Aktivmaterial wieder verbessern, aber nicht zu einer vollständigen mechanischen Dekontaktierung von Li_xSi führen. Daher erreicht die Delithiierungskapazität in demselben Zyklus annähernd den Wert der Lithiierungskapazität und die coulometrische Effizienz ist vergleichsweise hoch. Bei der Kontraktion der Legierung während der Delithiierung kehrt das Silicium allerdings nicht in seine Ausgangsstruktur zurück, sondern bildet größere zusammenhängende Bereiche bzw. Cluster. Risse und Restporosität der Si-Beschichtung verschließen sich bei der folgenden Lithiierung noch früher. Dadurch reduziert sich die Elektrode/Elektrolyt-Austauschfläche im Vergleich zum vorhergehenden Zyklus und $R_{i,\text{lit}}$ steigt, was eine weitere Verringerung der Lithiierungskapazität nach sich zieht. Dieser Mechanismus setzt sich bis zum 14. Zyklus fort und führt zu einer ständigen Verschiebung bzw. Umverteilung des Siliciums innerhalb der Elektrode. Die Folge ist eine dynamische Veränderung der Elektrodenstruktur, durch die sich auch die Beiträge von Silicium und Kohlenstoff zur gemessenen Kapazität ändern, da sie von der lokalen Zugänglichkeit des Aktivmaterials für Li-Ionen und Elektronen abhängen. So geht aus dem differentiellen Kapazitätsverlauf (Abbildung 4.33 c, oben) beispielsweise hervor, dass mit steigender Zyklenzahl wieder vermehrt Lithium aus stärker lithiierten *GIC* entnommen werden kann, was auf die Rissbildung innerhalb der Si-Struktur zurückgeführt wird. Gleichzeitig verringert sich die Lithiierungstiefe des Siliciums, was an der Abnahme der Intensität des Peaks von $\alpha\text{-Li}_x\text{Si}$ mit $x > 2$ erkennbar ist.

Bei der kumulierten relativen irreversiblen Lithiierungs- bzw. Delithiierungskapazität werden jeweils die Kapazitätswerte zweier aufeinander folgender Zyklen miteinander verglichen (s. Gleichung (2.17) und Gleichung (2.18), S. 17). Wegen der zunehmenden Verdichtung der Si-Struktur wird im Folgezyklus jeweils eine geringere Lithiierungskapazität erreicht im Vergleich zur Delithiierungskapazität des betrachteten Zyklus. Daher sinkt $CRIC_{\text{lit}}$ in den ersten 10 Zyklen. Als direkte Folge der sinkenden Lithiierungskapazität und der relativ hohen coulometrischen Effizienz fällt auch die Delithiierungskapazität eines jeden Folgezyklus geringer aus als die des betrachteten Zyklus, was zu steigenden $CRIC_{\text{delit}}$ -Werten führt.

Es wird angenommen, dass in etwa ab dem 15. Zyklus eine verstärkte mechanische Dekontaktierung des Li-Silicids während der Delithiierung stattfindet. Dadurch kann die eingelagerte Lithiummenge nicht mehr vollständig aus der Elektrode entnommen werden und die dekontaktierten Zonen behalten ihr erhöhtes Volumen bei. Folglich verringert sich die Porosität im delithiierten Zustand und $R_{i,\text{delit}}$ steigt. Die inaktivierten Si-Cluster können sich bei der folgenden Lithiierung nicht mehr weiter ausdehnen, so dass die Restporosität im lithiierten Zustand wieder ansteigt und $R_{i,\text{lit}}$ zurückgeht. Dadurch erhöht sich die Zugänglichkeit für den Elektrolyten zu noch elektrisch kontaktiertem Aktivmaterial. Das führt dazu, dass die Lithiierungskapazität die Delithiierungskapazität des vorangegangenen Zyklus übersteigt, was einen Anstieg von $CRIC_{\text{lit}}$ zur Folge hat.

Mechanische Dekontaktierung von Aktivmaterial und erhöhte Zugänglichkeit für den Elektrolyten hängen zwar unmittelbar miteinander zusammen, wirken sich aber gegenläufig auf die Kapazität aus. Daher ändert sich die Lithiierungskapazität bis zum 40. Zyklus kaum. Durch Nebenreaktionen wie *SEI*-Bildung an der neu entstandenen Oberfläche und fortschreitenden Kontaktverlust des Aktivmaterials kann allerdings nicht die komplette Lithiierungskapazität wieder aus der Elektrode entnommen werden, was zu einer verringerten coulometrischen Effizienz führt.

4. Ergebnisse

Nach dem 40. Zyklus schreitet die Dekontaktierung des Aktivmaterials weiter fort, was am steigenden $R_{i,delit}$ -Wert (Abbildung 4.33 a, unten) und den abnehmenden Peakintensitäten im dQ/dU -Diagramm (s. Abbildung 4.33 c, oben) erkennbar ist. Die Zugänglichkeit zu noch elektrochemisch aktivem Material erhöht sich allerdings nicht mehr bzw. wird durch *SEI*-Bildung kompensiert. Daher nimmt in den folgenden Zyklen die Lithiierungskapazität kontinuierlich ab.

Aus den Zyklierdaten des mittels CNF hierarchisch modifizierten und mit ca. 16 Gew.% Si beschichteten Kohlefasersubstrats (CFF_CNF + 16% Si, s. Abbildung 4.34) lässt sich ableiten, dass sich die Ursachen des Kapazitätsrückgangs von denen des Si-beschichteten unmodifizierten Substrats teilweise unterscheiden.

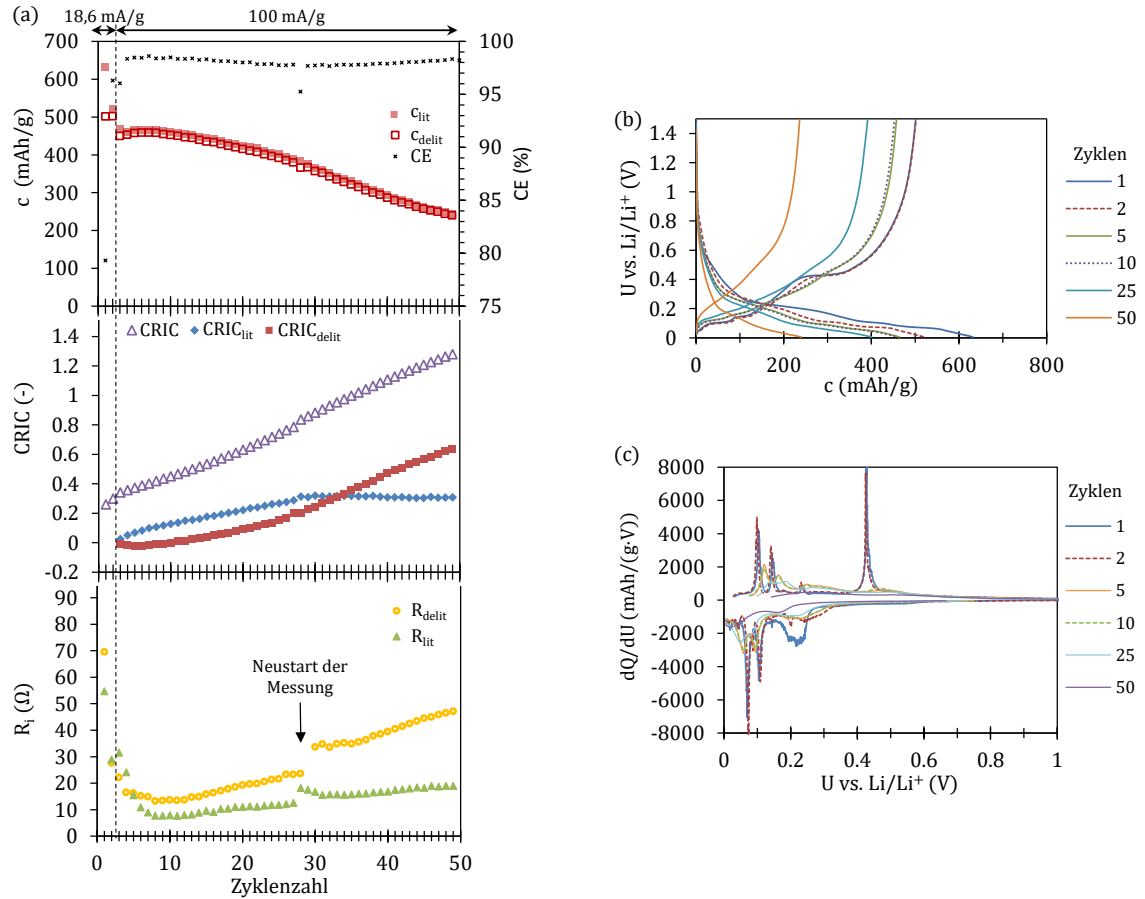


Abbildung 4.34.: Daten der elektrochemischen Zyklierung von CFF_CNF + 16% Si: Die Darstellung von (a) und (b) erfolgt analog Abbildung 4.31. In (c) ist die differentielle Kapazität von CFF_CNF + 16% Si dargestellt.

Die Struktur der Elektrode, bei der das Silicium im Ausgangszustand vor allem in Form von SiNW vorliegt, bringt eine größere Austauschfläche zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt mit sich. Darauf wird der deutlich geringere Innenwiderstand von ca. 70 Ω zu Beginn der Zyklierung im Vergleich zu 265 Ω beim siliciumbeschichteten Kohlefasersubstrat mit unmodifizierter Struktur zurückgeführt.

Im Gegensatz zu CFF + 21% Si findet aufgrund der besseren Zugänglichkeit der Elektrodenstruktur bei Zyklierung mit geringer Stromstärke (18,6 mA/g) bereits im ersten Zyklus eine vollständige Lithiierung bis zur Ausbildung von $cr\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$ statt (s. Abbildung 4.34 c), wie sie auch bei den binderbasierten Elektroden mit partikulären C/Si-Aktivmaterialien beobachtet wurde (vgl. Ab-

bildung 4.31 und Abbildung 4.32). Auch die im dQ/dU -Diagramm (s. Abbildung 4.34 c) deutlich erkennbaren Peaks der Lithiuminterkalation und -deinterkalation von Graphit deuten auf eine gute Zugänglichkeit des Aktivmaterials für Lithiumionen und Elektronen hin.

Wie bereits für die anderen C/Si-basierten Elektroden beschrieben, ist davon auszugehen, dass es während der Delithiierung von $\text{cr-Li}_{15}\text{Si}_4$ zur mechanischen Dekontaktierung von Silicium kommt. Damit einher geht eine Verringerung des Innenwiderstands und der nutzbaren Kapazität im jeweils folgenden Zyklus. In Zyklus 3 und 4 tritt aufgrund der erhöhten Stromstärke (100 mA/g) und der damit verbundenen Konzentrationsüberspannung keine vollständige Lithiierung mehr ein. Trotzdem steigt R_i während der Lithiierung durch die Volumenausdehnung des Li-Silicids an. Das Absinken von $R_{i,\text{delit}}$ zu Beginn des Folgezyklus deutet auf eine mechanische Degradation hin, in Folge derer sich die Zugänglichkeit der Elektrode verbessert. Dadurch erhöht sich c_{lit} im Vergleich zur Delithiierungskapazität des vorangegangenen Zyklus und $CRIC_{\text{lit}}$ steigt an.

Ab dem 5. Zyklus kommt es zwar immer noch zur Degradation von Silicium, allerdings ohne dass sich dadurch die Zugänglichkeit der Elektrode insgesamt verbessert. Daher bleibt $R_{i,\text{delit}}$ zunächst in etwa konstant. Der Kapazitätsverlust in Folge der Dekontaktierung von Li-Silicid wird durch die Lithiierung von Aktivmaterial, das dabei zugänglich gewordenen ist, im Folgezyklus kompensiert, so dass c_{lit} bis zum 8. Zyklus näherungsweise konstant bleibt und $CRIC_{\text{lit}}$ weiter ansteigt. Dass sich $R_{i,\text{lit}}$ weiterhin verringert, wird darauf zurückgeführt, dass sich durch die Volumenausdehnung des Siliciums Kontaktwiderstände innerhalb der Zelle reduzieren und somit zu einer besseren elektrischen Kontaktierung des Aktivmaterials im lithiierten Zustand führen.

In etwa ab dem 10. Zyklus erhöhen sich sowohl $R_{i,\text{lit}}$ als auch $R_{i,\text{delit}}$ mit steigender Zyklenzahl. Es wird davon ausgegangen, dass sich durch die wiederholten Volumenänderungen des Aktivmaterials die elektrische Kontaktierung von Zyklus zu Zyklus verschlechtert. Als Grund für die höheren Werte von $R_{i,\text{delit}}$ im Vergleich zu $R_{i,\text{lit}}$ sowie den stärkeren Anstieg von $R_{i,\text{delit}}$ werden höhere Kontaktwiderstände im delithiierten und damit kontrahierten Zustand der Elektrode angenommen. Trotz des steigenden Innenwiderstands übersteigt die Lithiierungskapazität die Delithiierungskapazität des vorangegangenen Zyklus, weshalb $CRIC_{\text{lit}}$ weiterhin wächst. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die mechanische Dekontaktierung von Aktivmaterial und die damit einhergehende Entstehung neuer Oberfläche weiterhin stattfinden. Allerdings kann dadurch zugänglich gewordenes Aktivmaterial die durch die Dekontaktierung von Li-Silicid verlorene Kapazität nicht ausgleichen. Daher verringern sich c_{lit} und c_{delit} kontinuierlich und $CRIC_{\text{delit}}$ steigt.

Der Verlust von Aktivmaterial wird zudem durch abnehmende Peakintensitäten der differentiellen Kapazität ersichtlich. Die Verschiebung der Peakpositionen kommt durch stärkere Polarisation aufgrund des steigenden Innenwiderstands zustande. Da sich der vorgegebene Strom zunehmend auf weniger kontaktiertes Aktivmaterial verteilt, erhöht sich zudem die effektive Stromdichte, was Konzentrationsüberspannungen erhöht und dadurch ebenfalls zu einer Verringerung der nutzbaren Kapazität beiträgt. Die gestiegene Polarisation wird auch als Grund dafür gesehen, dass $CRIC_{\text{lit}}$ ab dem 28. Zyklus nicht weiter zunimmt, sondern in etwa konstant verläuft.

Aus der Analyse der Daten von CFF_CNF + 32% Si (s. Abbildung A.19, S. 150) ergibt sich, dass im Wesentlichen dieselben Degradationsprozesse für den Kapazitätsrückgang verantwortlich sind wie für CFF_CNF + 16% Si beschrieben. Wegen des höheren Si-Anteils und der dichteren Struktur des Siliciums (größerer SiNW-Durchmesser, mehr Si-Partikel) treten diese allerdings beschleunigt ein. Zum Zellversagen im 23. Zyklus hat vermutlich ein Kurzschluss geführt, der durch das Platieren von Lithium aufgrund der hohen effektiven Stromdichte entstanden sein könnte.

Im Vergleich zur selbsttragenden C/Si-Elektrode mit unmodifizierter hierarchischer Substruktur weisen CFF_CNF/Si-Kompositelektroden eine weniger dichte Siliciumstruktur auf, die

darauf beruht, dass Si überwiegend in Form von SiNW vorliegt. Diese Ausgangsstruktur verhindert eine Kapazitätslimitierung, die durch die Verdichtung der Elektrodenstruktur aufgrund der Volumenausdehnung des Siliciums hervorgerufen wird. Der Kapazitätsverlust kommt in erster Linie durch mechanische Dekontaktierung zustande. Sein Verlauf hängt vor allem davon ab, wie sich das Verhältnis aus elektrochemisch „verlorenem“ Aktivmaterial durch Dekontaktierung von Li-Silicid und dabei zugänglich gewordenem Aktivmaterial bzw. dadurch entstandenem elektrischem Kontaktverlust entwickelt.

Die Si-Abscheidung auf mit MW-CNT vakuuminfiltrierten Kohlefasergelegen erfolgt in Form kleinerer Si-Partikel und führt daher ebenfalls zu einer weniger dichten Siliciumstruktur als die Beschichtung des unmodifizierten Kohlefasersubstrats (vgl. 4.2.1). CFF_MW-CNT + 24% Si (s. Abbildung A.20, S. 151) weist daher vergleichbar mit CFF_CNF/Si-Kompositen im Ausgangszustand eine bessere Zugänglichkeit der Elektrode für den Elektrolyten auf als CFF + 21% Si, worauf die vollständige Lithiierung bis zur Ausbildung von $\text{cr-Li}_{15}\text{Si}_4$ im ersten Zyklus hindeutet. Daran schließt sich eine Phase (ca. bis Zyklus 17) an, in der - analog zu CFF + 21% Si, allerdings weniger stark ausgeprägt - eine Verdichtung der Elektrodenstruktur stattfindet, die die nutzbare Kapazität zwar limitiert, aber nur zu einem leichten Kapazitätsrückgang führt. Danach überwiegt die mechanische Dekontaktierung von Li-Silicid, die den Hauptverlustmechanismus von CFF_CNF/Si-Kompositen bzw. der letzten Phase von CFF + 21% Si darstellt. Dabei überwiegt als Folge der mechanischen Degradation des Siliciums die elektrische Dekontaktierung gegenüber einer Erhöhung der Zugänglichkeit des Aktivmaterials. Folglich tritt ein verhältnismäßig schneller Kapazitätsverlust ein, wie er auch für CFF_CNF + 32% Si beobachtet wurde.

4.4.2. Einfluss der Konnektivität der Einzelkomponenten

Beim Vergleich der elektrochemischen Eigenschaften partikulärer und selbsttragender C/Si-Komposite ergibt sich die Schwierigkeit, dass der Einfluss der Aktivmaterialstruktur im Falle partikulärer C/Si-Komposite von deren Verteilung innerhalb der binderbasierten Elektrode und deren Anbindung zu den anderen Funktionskomponenten (Binder, Leitruf, Stromkollektor) überlagert wird. Eine Unterscheidung der Einflüsse, die direkt mit der Struktur des Aktivmaterials bzw. mit der interpenetrierenden Netzwerkstruktur der gesamten Elektrode zusammenhängen, ist daher nur bedingt möglich. Aus diesem Grund wurde neben der Komplexität der hierarchischen Struktur der Aktivmaterialien (vgl. 4.4.1) auch die Konnektivität der Einzelkomponenten innerhalb der Elektrode und deren Auswirkung auf das elektrochemische Verhalten genauer betrachtet.

Dazu wurde die Elektrodenstruktur sowie die Anbindung zwischen den Aktivmaterialbestandteilen Silicium und Kohlenstoff gezielt verändert. Einerseits wurde ein siliciumbeschichtetes Kohlefasergelege zerkleinert, um die IPN-Struktur des Aktivmaterials auf Bruchstücke zu beschränken, gleichzeitig aber die ursprüngliche Konnektivität zwischen Silicium und Kohlenstoffsubstrat möglichst beizubehalten. Daraus hergestellte binderbasierte Elektroden wurden mit selbsttragenden Elektroden aus demselben CFF/Si-Komposit hinsichtlich ihres elektrochemischen Verhaltens verglichen. Desweiteren wurden Mischungen aus Siliciumpulver, Kohlenstofffasern und Graphitflakes hergestellt und als Aktivmaterialien in binderbasierten Elektroden eingesetzt, um eine Anbindung zwischen Silicium und Kohlenstoff ausschließlich durch die Perkulationsstruktur der Filmelektrode zu generieren, die während der Elektrodenherstellung entsteht. Die binderbasierten Elektroden enthielten jeweils ca. 70 Gew.% der Aktivmaterialmischung, 20 Gew.% Polyacrylsäure als Binder und 10 Gew.% Leitruf (Denka).

Die elektrochemische Zyklisierung aller untersuchten Elektroden erfolgte sowohl nach dem Protokoll der Tiefenzyklisierung mit C-Raten-Steigerung, das insbesondere die Belastbarkeit der Elektroden mit höheren Strömen testet, und dem Protokoll der langsamen Teilzyklisierung, bei dem die Erreichung einer vorgegebenen nominellen Kapazität bei gleichzeitiger Vermeidung besonders

schädigender Lithiierungszustände angestrebt wird (vgl. Abbildung 3.15). Spezifische Kapazitäten und Ströme beziehen sich jeweils auf die Masse der Aktivmaterialien.

Wegen der größeren Probenabmessungen (\varnothing 100 mm) im Vergleich zu den in 4.2.1 beschriebenen siliciumbeschichteten Kohlefasergelegen (\varnothing 40 mm) kam zur Entnahme von selbsttragenden Elektroden und zur Herstellung von CFF/Si-Bruchstücken eine Probe zum Einsatz, die mittels mikrowellengestützter PE-CVD im Multimodenreaktor hergestellt wurde. Wie REM-Aufnahmen belegen, ist die Morphologie des abgeschiedenen Siliciums vergleichbar mit der der kleineren Proben, die im Monomodenreaktor beschichtet wurden. Tendenziell ist die Si-Schicht etwas dichter und feiner strukturiert (vgl. Abbildung A.14 a und b, S. 143), aber es wurden auch aus Partikeln zusammengesetzte poröse Schichten (vgl. Abbildung A.14 c und d) und SiNW (vgl. Abbildung A.14 e und f) festgestellt. Der Sauerstoffgehalt ist lokal sehr unterschiedlich und liegt laut EDX-Messungen zwischen 0 und knapp 40 At.% bezogen auf den Si-Anteil.

Aufgrund der ungleichmäßigen Beschichtung der Probe (vgl. Abbildung A.13, S. 142) ist eine genaue Angabe des Siliciumgehalts nicht möglich. Der durchschnittliche Si-Gehalt kann lediglich grob abgeschätzt werden und liegt nach Berechnungen über das Flächengewicht für den zerkleinerten Probenteil zwischen 15 und 30 Gew.%. EDX-Messungen an den binderbasierten Elektroden bestätigen die Werte. Die auf den Aktivmaterialanteil bezogenen Si-Gehalte liegen überwiegend zwischen 17 und 23 Gew.%. Der über das Flächengewicht abgeschätzte Si-Anteil der selbsttragenden Elektroden ist tendenziell etwas höher und kann bis zu 50 Gew.% betragen.

Abbildung 4.35 zeigt den Kapazitätsverlauf einer selbsttragenden Elektrode und einer Filmelektrode auf Basis des CFF/Si-Komposits, die nach dem Protokoll der Tiefenzyklisierung mit C-Raten-Steigerung getestet wurden. Daraus geht hervor, dass bei geringen spezifischen Strömen die reversible Kapazität der selbsttragenden Elektrode fast den doppelten Wert der binderbasierten Filmelektrode erreicht, was zumindest teilweise am vermutlich etwas höheren Si-Gehalt der selbsttragenden Elektrode liegen kann. Die wesentlich höhere irreversible Kapazität der Filmelektrode im ersten Zyklus ist vermutlich auf eine gesteigerte Elektrolytzersetzung aufgrund der höheren Oberfläche des zerkleinerten Aktivmaterials und des enthaltenen Leitrußes zurückzuführen. Mit steigender Stromstärke fällt die spezifische Kapazität der selbsttragenden Elektrode sehr viel stärker ab als die der Filmelektrode. Während die Kapazität der Filmelektrode bei der maximalen spezifischen Stromstärke von 372 mA/g bis zum 20. Zyklus nahezu konstant bleibt (ca. 450 - 480 mAh/g) und danach langsam bis auf den Endwert von 215 mA/g zurückgeht, beträgt die spezifische Kapazität der selbsttragenden Elektrode im 10. Zyklus nur noch in etwa die Hälfte im Vergleich zur Filmelektrode, sinkt rapide bis zum 20. Zyklus (64 mAh/g) und läuft dann einem Endwert von nur noch 25 mA/g entgegen. Die beobachteten Kapazitätsverläufe deuten auf eine wesentlich bessere Strombelastbarkeit der binderbasierten Filmelektrode im Vergleich zur selbsttragenden Elektrode aus gleichem Aktivmaterial hin.

Obwohl die selbsttragende Elektrode um ein Vielfaches dicker ist als die Filmelektrode, sind die aus Strom- und Spannungsdifferenzen der Halbzyklenwechsel bestimmten Innenwiderstände im Ausgangszustand ähnlich (140 Ω bzw. 174 Ω). Innerhalb der ersten 10 Zyklen sinkt der Innenwiderstand im lithiierten Zustand der selbsttragenden Elektrode jedoch wesentlich stärker als der der Filmelektrode. Zudem bestehen bei der selbsttragenden Elektrode große Differenzen zwischen dem Innenwiderstand im lithiierten und im delithiierten Zustand, während die Werte der Filmelektrode nahe beieinander liegen. Dieses Verhalten wird darauf zurückgeführt, dass bei beiden Elektroden eine mechanische Dekontaktierung von Silicium stattfindet, die zusätzlich zur steigenden Polarisation aufgrund der zunehmenden Stromstärke ein Absinken der nutzbaren Kapazität bewirkt. Bei selbsttragenden Elektroden ist die Dekontaktierung in diesem Zyklenintervall jedoch wesentlich stärker ausgeprägt. Bei beiden Elektroden wurde zudem anhand der differentiellen Kapazitäten in den ersten 4 (selbsttragende Elektrode) bzw. 6 (Filmelektrode) Zyklen eine vollständige Lithiierung bis zur Ausbildung von kristallinem $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ festgestellt, die mit

4. Ergebnisse

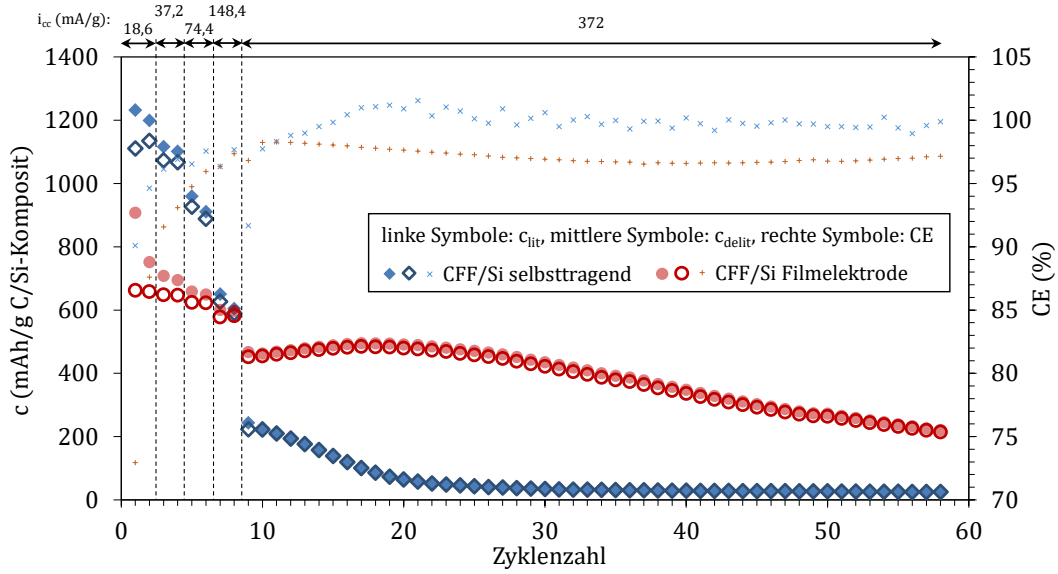


Abbildung 4.35.: Spezifische Lithiierungs- und Delithiierungskapazität (c_{lit} bzw. c_{delit}) sowie coulometrische Effizienz (CE) in Abhängigkeit der Zyklenzahl der selbsttragenden CFF/Si-Elektrode (CFF/Si selbsttragend) und der binderbasierten Filmelektrode mit CFF/Si-Bruchstücken als Aktivmaterial. Die Messungen erfolgten nach dem Protokoll der Tiefenzyklisierung mit C-Raten-Steigerung.

inhomogener Volumenänderung verbunden ist und daher verstärkt zur Degradation der Si-Phase führt.

Ab dem 11. Zyklus steigt der Innenwiderstand der selbsttragenden Elektrode im lithiierten Zustand stark an. Ebenso wie $R_{i,lit}$ entwickeln sich auch die $CRIC$ -Werte analog zu den Zyklierdaten einer CFF/Si-Elektrode mit ähnlicher Struktur (CFF + 21% Si), bei der eine eingeschränkte Zugänglichkeit der Elektrode für Li-Ionen festgestellt wurde, die durch eine Verdichtung der Aktivmaterialstruktur aufgrund der Volumenausdehnung des Siliciums zustande kommt (vgl. Abbildung 4.33). Daher wird angenommen, dass der Kapazitätsrückgang der selbsttragenden Elektrode ab dem 11. Zyklus in erster Linie durch elektrische Dekontaktierung aufgrund mangelnder Zugänglichkeit der Elektrode und damit eingeschränkte Reaktionskinetik verursacht wird. Die steigende coulometrische Effizienz stützt diese Annahme.

Im Gegensatz zur selbsttragenden Elektrode sinkt der Innenwiderstand der Filmelektrode ab dem 11. Zyklus weiterhin. Nur im delithiierten Zustand erhöht sich der Innenwiderstand in etwa ab dem 30. Zyklus geringfügig. Die Innenwiderstände verhalten sich ähnlich wie bei siliciumbeschichteten Kohlenstofffasern (CF + 18% Si) in einer binderbasierten Filmelektrode (vgl. Abbildung 4.31). Der Anstieg von $R_{i,lit}$ beginnt allerdings etwas verzögert und Li-Ionen verbrauchende Nebenreaktionen wie *SEI*-Bildung liefern einen größeren Beitrag zur kumulierten relativen irreversiblen Kapazität. Die Hauptursache für den Kapazitätsverlust der Filmelektrode mit CFF/Si-Aktivmaterial wird dennoch in mechanischer Dekontaktierung gesehen.

Dass die oben beschriebene Zyklierung der selbsttragenden CFF/Si-Elektrode zu einer eingeschränkten Reaktionskinetik im Vergleich zur binderbasierten Filmelektrode führt, bestätigt sich auch anhand von Impedanzmessungen. Die Impedanzspektren sind in Abbildung 4.36 als Nyquist-Plot aufgetragen, die daraus ermittelten Widerstandswerte sind in Tabelle 4.3 angegeben.

Während sich die Impedanzspektren der beiden Elektroden im Ausgangszustand kaum unterscheiden, wächst der Durchtrittswiderstand der selbsttragenden Elektrode durch die Zyklierung in etwa auf das Doppelte (ca. 250 Ω), wohingegen der Durchtrittswiderstand der binderbasierten

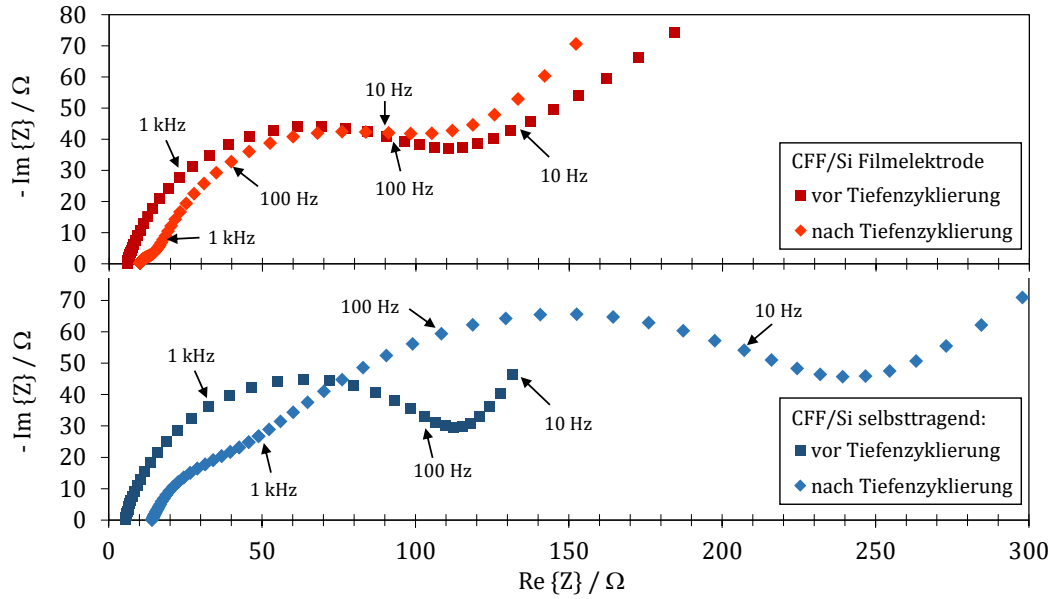


Abbildung 4.36.: Impedanzspektren der binderbasierten CFF/Si-Filmelektrode (oben) und der selbsttragenden CFF/Si-Elektroden (unten) vor und nach der Tiefenzyklisierung mit C-Raten-Steigerung

Elektrode sogar geringfügig abnimmt. Die selbsttragende Elektrode weist nach der Zyklisierung ebenfalls einen höheren *SEI*-Widerstand auf als die binderbasierte Elektrode. Dies ist als Folge der stärkeren mechanischen Degradation des Siliciums der selbsttragenden Elektrode zu sehen.

Tabelle 4.3.: Aus den in Abbildung 4.36 dargestellten Impedanzspektren ermittelte Werte für den seriellen Widerstand R_S , den *SEI*-Widerstand R_{SEI} und den Ladungstransferwiderstand R_{ct}

Widerstand	CFF/Si Filmelektrode		CFF/Si selbsttragend	
	vor	nach	vor	nach
R_S (Ω)	6	10	6	15
R_{SEI} (Ω)	-	15	-	50
R_{ct} (Ω)	124	115	125	255

In Abbildung 4.37 sind REM-Aufnahmen der beiden Elektroden jeweils vor und nach der Zyklisierung dargestellt. Daraus geht deutlich hervor, dass die selbsttragende Elektrode nach der Tiefenzyklisierung eine wesentlich dichtere Struktur aufweist als im Ausgangszustand (vgl. Abbildung 4.37a und b). Teilweise sind die Fasern der ursprünglichen Gelegestruktur noch erkennbar. Sie sind umgeben von einem Material mit rissiger Struktur, das auch die vor der Zyklisierung noch vorhandenen Faserzwischenräume größtenteils ausfüllt. EDX-Messungen zufolge enthält es vor allem Silicium, Fluor und Sauerstoff. Daraus lässt sich schließen, dass es sich um die morphologisch stark veränderte Si-Beschichtung des C/Si-Komposits und *SEI*-Bestandteile handelt. Die binderbasierte Elektrode weist zwar nach der Zyklisierung ebenfalls Risse und dazwischen eine im Vergleich zum Ausgangsmaterial etwas dichter wirkende Struktur auf (vgl. Abbildung 4.37c und d), insgesamt ist die Veränderung der Elektrodenstruktur allerdings weniger gravierend als beim selbsttragenden C/Si-Komposit.

Die Ergebnisse der REM-Untersuchung bestätigen die aus den elektrochemischen Daten abge-

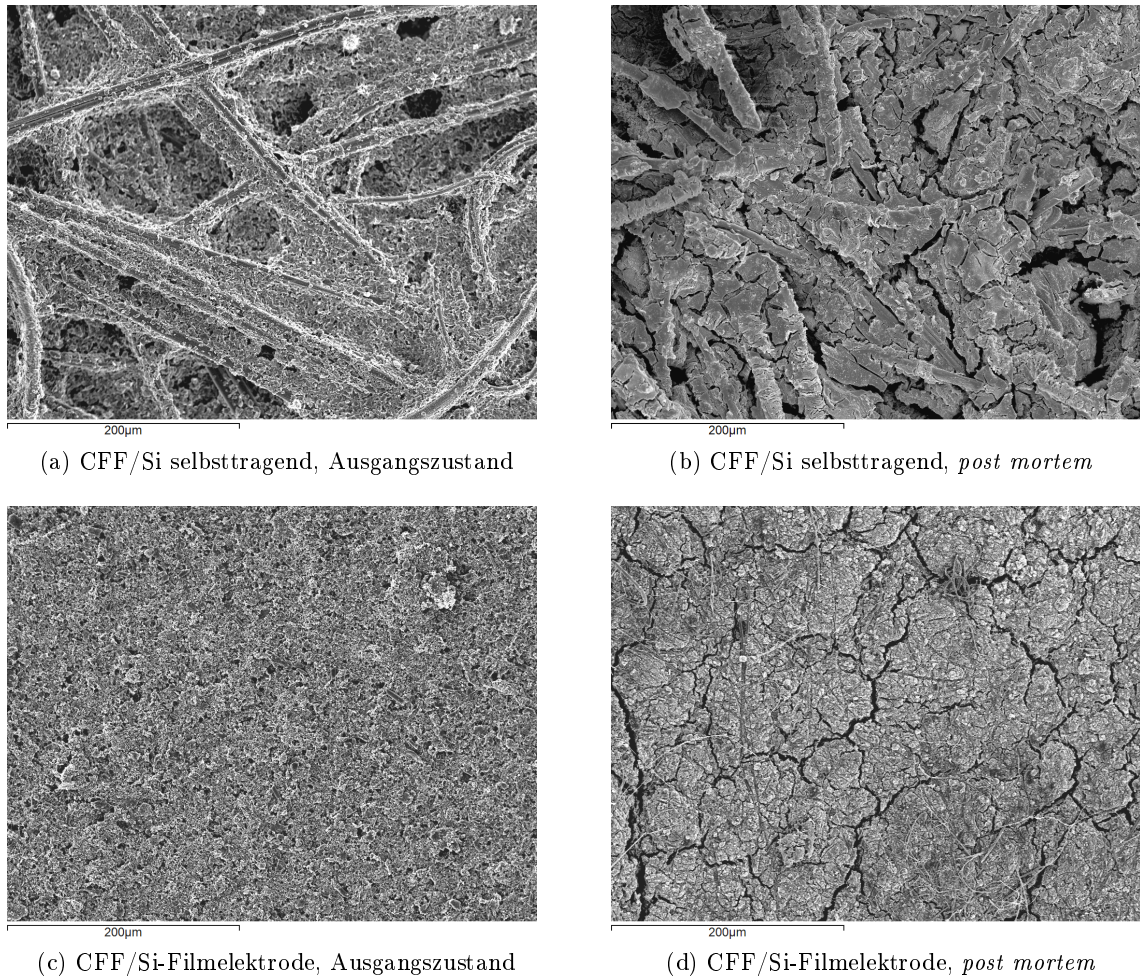


Abbildung 4.37.: REM-Aufnahmen von Elektroden mit CFF/Si-Aktivmaterial vor (a, c) und nach (b, d) der Tiefenzyklisierung mit C-Raten-Steigerung: selbsttragende Elektrode (a, b), binderbasierte Filmelektrode (c, d). Bei den Fasern auf der Oberfläche von d) handelt es sich um Reste des Separators.

leitete Annahme, dass bei selbsttragenden CFF/Si-Elektroden durch die Tiefenzyklisierung eine stärkere Verdichtung der Elektrodenstruktur eintritt als bei binderbasierten Elektroden. Die resultierende abnehmende Zugänglichkeit der Elektrode für den Elektrolyten führt zu einer Einschränkung des Ladungsaustauschs und wird daher neben der mechanischen Dekontaktierung von Silicium als einer der Hauptgründe für den Rückgang der nutzbaren Kapazität von selbsttragenden CFF/Si-Elektroden gesehen.

Abbildung 4.38 zeigt die Kapazitätsverläufe der langsamen Teilzyklisierung der selbsttragenden CFF/Si-Elektrode im Vergleich zur binderbasierten CFF/Si-Filmelektrode. Im ersten Zyklus wird eine Lithiierung bis 80 mV vs. Li/Li^+ zugelassen, während die Ladeschlussspannung für die Folgezyklen bei 180 mV liegt. Wie erwartet konnte dadurch bei beiden Elektroden die Ausbildung von $\text{cr-Li}_{15}\text{Si}_4$ verhindert werden. Die erste Phase der Zyklisierung, die sich bei der selbsttragenden Elektrode bis zum 9. Zyklus und bei der Filmelektrode bis zum 21. Zyklus erstreckt, erfolgt galvanostatisch mit 18,6 mA/g (cc). In den folgenden Zyklen ist die spezifische Lithiierungskapazität des cc-Schritts für beide Elektroden auf maximal 500 mAh/g beschränkt. Wird die Ladeschlussspannung vor diesem Kapazitätswert erreicht, schließt sich ein cv-Schritt an, bei dem die Spannung auf 180 mV gehalten wird bis der spezifische Strom auf 1/10 des cc-Stroms

(1,86 mA/g) absinkt.

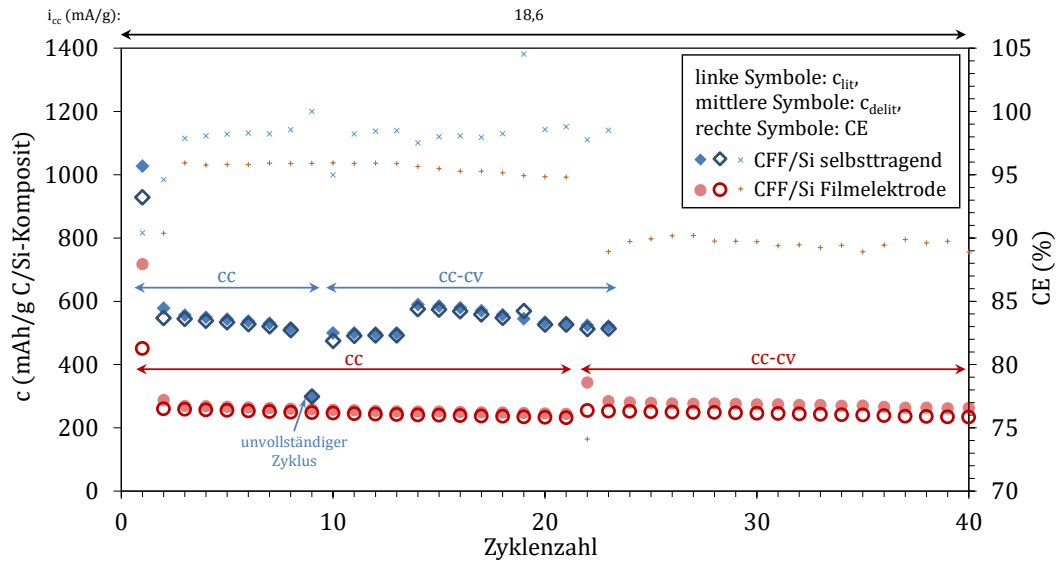


Abbildung 4.38.: Spezifische Lithiierungs- und Delithiierungskapazität (c_{lit} bzw. c_{delit}) sowie coulometrische Effizienz (CE) in Abhängigkeit der Zyklenzahl der selbsttragenden CFF/Si-Elektrode (CFF/Si selbsttragend) und der binderbasierten Filmelektrode mit CFF/Si-Bruchstücken als Aktivmaterial. Die Messungen erfolgten nach dem Protokoll der langsamen Teilzyklisierung.

Vergleichbar mit der Tiefenzyklisierung erreicht die selbsttragende Elektrode eine höhere reversible und geringere irreversible Kapazität im ersten Zyklus als die binderbasierte Elektrode. Trotz gleichbleibender Stromstärke sinkt die Kapazität im 2. Zyklus bei beiden Elektroden in etwa auf die Hälfte der reversiblen Kapazität des 1. Zyklus, was auf den eingeschränkten Spannungsbereich zurückzuführen ist. In den folgenden Zyklen der cc-Phase nimmt die Kapazität beider Elektroden nur geringfügig ab, wobei die selbsttragende Elektrode eine höhere coulometrische Effizienz erreicht. Zu Beginn der cc-cv-Phase greift bei der selbsttragenden Elektrode das Ah-Abbruchkriterium im cc-Schritt, wodurch die Lithiierungskapazität auf 500 mAh/g beschränkt wird. Erst ab dem 14. Zyklus setzt im Anschluss an den cc-Schritt die potentiostatische Lithiierung ein. Insgesamt sinkt die Kapazität in diesem Zyklenintervall etwas. Die coulometrische Effizienz bleibt bei $> 98\%$. In der cc-cv-Phase der binderbasierten Elektrode ist von Beginn an der cv-Schritt aktiv. Dadurch steigt zwar die Lithiierungskapazität etwas an, aufgrund der stark gesunkenen coulometrischen Effizienz (ca. 90%) wirkt sich dies allerdings kaum auf die reversible Kapazität aus.

Der geringe Unterschied der Innenwiderstände von Zellen mit selbsttragender und binderbasierter Elektrode, der vor Beginn der Tiefenzyklisierung festgestellt wurde, bestätigt sich durch die vor Beginn der Teilzyklisierung gemessenen Innenwiderstandswerte, die sogar noch näher beieinander liegen (selbsttragende Elektrode: 133Ω , binderbasierte Filmelektrode: 128Ω). Nach dem ersten Zyklus sinkt der Innenwiderstand der selbsttragenden Elektrode auf ca. 40Ω und damit wesentlich stärker als der der binderbasierten Elektrode (ca. 100Ω), was vermutlich eine höhere Kapazitätsausnutzung der selbsttragenden Elektrode ermöglicht. In den Folgezyklen steigt der Innenwiderstand der selbsttragenden Elektrode etwas stärker im Vergleich zur Filmelektrode, worauf der schnellere phasenweise Rückgang der Lithiierungskapazität der selbsttragenden Elektrode zurückgeführt wird. Bei beiden Elektroden ist $R_{i,lit}$ aufgrund der besseren elektrischen Kontaktierung im lithiierten Zustand tendenziell etwas kleiner als $R_{i,delit}$. Die Entwicklung der CIRC-Werte deutet darauf hin, dass bei beiden Elektroden die Elektrolytzersetzung mit Ein-

4. Ergebnisse

setzen des cv-Schritts zunimmt, was mit dem sinkenden Lithiierungsstrom zusammenhängt. Der Effekt ist ausgeprägter bei der binderbasierten Elektrode und wird als Grund für den starken Rückgang der coulometrischen Effizienz in der cc-cv-Phase gesehen.

Für beide Elektroden lässt sich anhand der differentiellen Kapazitäten ableiten, dass ab dem 2. Zyklus nur noch eine unvollständige Lithiierung (bis Li_xSi mit $x < 2$) stattfindet. Auf die resultierende geringere und gleichmäßigere Volumenänderung des Siliciums wird der wesentlich stabilere Kapazitätsverlauf im Vergleich zur Tiefenzyklisierung (vgl. Abbildung 4.35) zurückgeführt. Bei der binderbasierten Filmelektrode sinkt durch Anwendung der Teilzyklisierung allerdings auch die nutzbare Kapazität, während sich diese bei der selbsttragenden Elektrode trotz Ausnutzung eines geringeren Teils des zur Verfügung stehenden Siliciums im Schnitt deutlich erhöht.

Beim bisher betrachteten Vergleich zwischen selbsttragender CFF/Si-Elektrode und der binderbasierten Filmelektrode mit CFF/Si-Bruchstücken als Aktivmaterial stand deren grundsätzlich unterschiedliche perkolierende Netzwerkstruktur und deren Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften der jeweiligen Elektrode im Vordergrund. Um den Einfluss der Konnektivität zwischen Silicium und Kohlenstoffsubstrat innerhalb der Perkulationsstruktur binderbasierter Elektroden genauer zu analysieren, wurden ergänzend binderbasierte Elektroden untersucht, die Kohlenstoff und Silicium als Einzelkomponenten enthielten.

Dazu wurde ausgehend von Herstellerangaben zur Zusammensetzung des in dieser Arbeit verwendeten Kohlefasergeleges [95] die Zusammensetzung des Fasergeleges nachgebildet, indem Kohlenstoffkurzfaser (CF) und Graphitflakes (GF) in einem Massenverhältnis von 55:45 miteinander gemischt wurden. Der Anteil an amorphem Kohlenstoff, der im Fasergelege Graphitflakes und Kohlenstofffasern miteinander verbindet, wurde bei der Modellzusammensetzung nicht berücksichtigt. Stattdessen kam zur Erzeugung bzw. Verbesserung der elektrischen Perkolation innerhalb der binderbasierten Elektrode zusätzlich Leitruf (10 Gew.%) zum Einsatz. Anstelle der mittels CVD direkt auf dem Kohlefasergelege abgeschiedenen Si-Beschichtung wurde kommerzielles nanoskaliges Siliciumpulver zugesetzt, das ebenfalls aus einem Plasmaprozess stammt und im Rahmen dieser Arbeit auch zur Herstellung Si-basierter Filmelektroden ohne Kohlenstoff als Substrat- bzw. Aktivmaterial verwendet wurde (vgl. 3.1.1).

Abbildung 4.39 vergleicht die Zyklierdaten von Elektroden mit Aktivmaterialmischungen aus CF, GF und 10 Gew.% Si (C + 10% Si) bzw. 20 Gew.% Si (C + 20% Si), die mit dem Protokoll der Tiefenzyklisierung mit C-Raten-Steigerung (Abbildung 4.39 a) bzw. der langsamen Teilzyklisierung (Abbildung 4.39 b) gemessen wurden. Die meisten Elektroden zeigen einen höheren Innenwiderstand im Vergleich zur selbsttragenden CFF/Si-Elektrode und der Filmelektrode mit Aktivmaterial aus CFF/Si-Bruchstücken. Es ist anzunehmen, dass dafür eine schlechtere elektrische Kontaktierung der Elektrode verantwortlich ist, die vor allem auf die geringere Konnektivität zwischen partikulärem Silicium und Kohlenstoff zurückgeführt wird. Wie die Analyse der Zusammensetzung des verwendeten Si-Pulvers (vgl. 4.3.1) gezeigt hat, enthält es erhebliche Mengen Sauerstoff, die zudem dessen elektrische Leitfähigkeit einschränken.

Bei der Teilzyklisierung (s. Abbildung 4.39 b) sinkt der Innenwiderstand von C + 10% Si nach dem ersten Zyklus, während der Innenwiderstand von C + 20% Si stark ansteigt. Obwohl C + 20% Si wegen des größeren Siliciumanteils eine höhere theoretische Kapazität aufweist, findet aufgrund des hohen Innenwiderstands und der damit verbundenen hohen Überspannung kaum Ladungsaustausch statt. Die erzielbare reversible Kapazität liegt bei $< 2 \text{ mAh/g}$, d. h. die Speicherkapazität der Elektrode ist kaum nutzbar.

Der sinkende Innenwiderstand von C + 10% Si hingegen geht mit einer Zunahme der Kapazität nach dem ersten Zyklus einher. Dies wird darauf zurückgeführt, dass oxidiertes Si während der ersten Lithiierung teilweise reduziert wird. Erst dadurch wird die Speicherkapazität des Siliciums nutzbar, was sich anhand der differentiellen Kapazitäten bestätigt. Der höhere Ausgangswider-

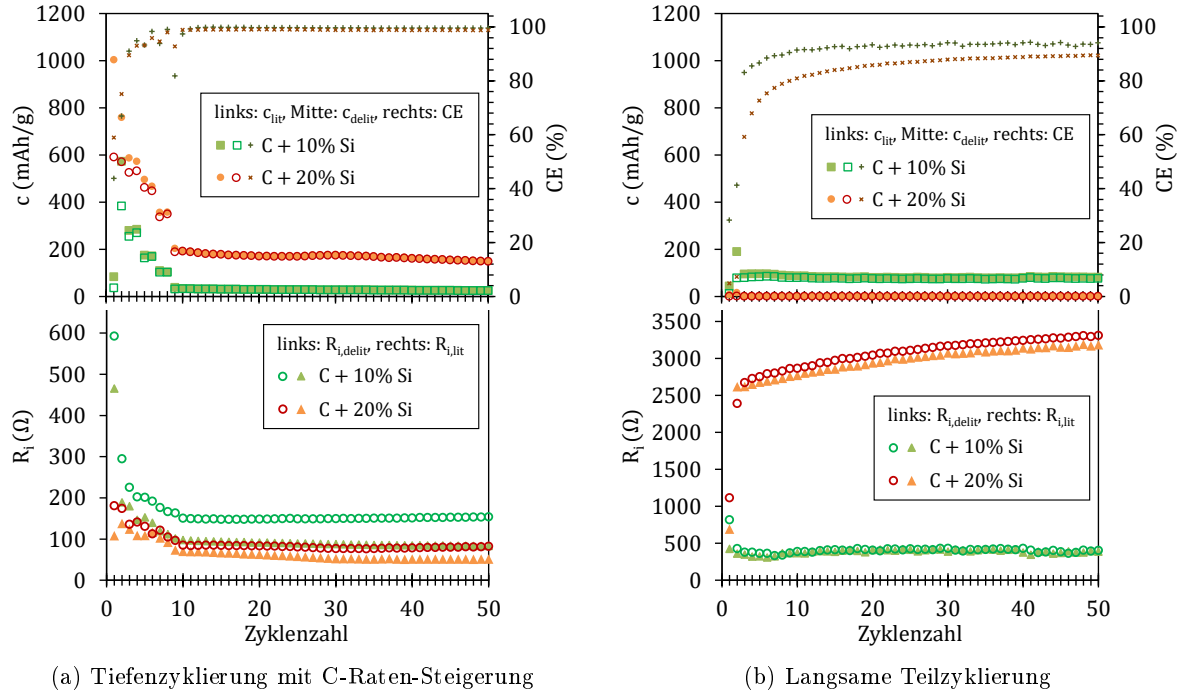


Abbildung 4.39.: Vergleich der Zyklierdaten von binderbasierten Elektroden, die als Aktivmaterialien eine Mischung aus Kohlenstoffasern, Graphitflakes und 10% Si (C + 10% Si) bzw. 20% Si (C + 20% Si) enthalten, oben: spezifische Lithiierungs- und Delithierungskapazität (c_{lit} bzw. c_{delit}) sowie coulometrische Effizienz (CE) in Abhängigkeit der Zyklenzahl, unten: Innenwiderstand im delithiierten ($R_{i,delit}$) und im lithiierten ($R_{i,lit}$) Zustand.

stand von C + 20% Si verhindert vermutlich eine Reduktion von SiO_x und damit die elektrochemische Aktivität des Si-Pulvers. Die Kombination aus hoher Überspannung und eingeschränktem Potentialbereich (Ladeschlussspannung: 180 mV) führt außerdem dazu, dass die Lithiierungspotentiale von Kohlenstoff nicht erreicht werden. Beide Effekte sind für die beobachtete extrem niedrige Kapazität von C + 20% Si verantwortlich.

Es wird angenommen, dass bei der Tiefenzyklisierung aufgrund der geringeren Ladeschlussspannung von 5 mV die Reduktion von SiO_x verbessert wird und dadurch mehr Silicium für die Speicherung von Li-Ionen zur Verfügung steht. Darauf wird der starke Rückgang des Innenwiderstands von C + 10% Si nach dem ersten Zyklus zurückgeführt, der mit einer erheblichen Kapazitätssteigerung einhergeht. In den Folgezyklen wird allerdings ein starker Kapazitätsrückgang beobachtet, der einerseits mit der Erhöhung der Stromstärke und der damit verbundenen höheren Polarisation zusammenhängt. Andererseits ist anzunehmen, dass die höhere Kapazitätsausnutzung des Siliciums zur Dekontaktierung elektrischer Pfade innerhalb der Elektrodenstruktur und Verlust von elektrochemisch aktivem Silicium führt.

Die höchsten Kapazitätswerte der in Abbildung 4.39 dargestellten Filmelektroden, die auf Aktivmaterialmischungen aus Einzelkomponenten basieren, weist C + 20% Si bei der Tiefenzyklisierung auf. Wegen des geringeren Ausgangswiderstands im Vergleich zu C + 10% Si kann vermutlich mehr Silicium aktiviert werden, wodurch sich die hohe Anfangskapazität ergibt. Auch in den Folgezyklen weist C + 20% Si geringere Innenwiderstände auf als C + 10% Si. Dadurch kommt es zu geringeren Überspannungen, die eine höhere Kapazitätsausnutzung ermöglichen.

Die Gründe für den geringeren Ausgangswiderstand der Zelle mit C + 20% Si, die der Tiefen-

zyklisierung unterzogen wurde, wurden nicht genauer untersucht. Ein Zusammenhang mit der Elektrodenstruktur erscheint allerdings naheliegend, da die Verteilung der Einzelkomponenten innerhalb der Elektrode, deren Anbindung untereinander sowie zum Stromkollektor für die elektronische Kontaktierung der Elektrode verantwortlich sind. Denkbar wäre daher, dass Inhomogenitäten in der Zusammensetzung oder in der Anbindung des Elektrodenfilms an den Stromkollektor zu Unterschieden in der elektrischen Perkolation der untersuchten Elektroden führen. Wie die Ergebnisse zeigen, beeinflusst die im Ausgangszustand vorliegende elektrische Perkulationsstruktur der binderbasierten Elektrode maßgeblich die Kapazitätsausnutzung während der gesamten Zyklierung und kann sogar einen größeren Einfluss auf die erzielbare Kapazität haben als die nominelle Zusammensetzung der Elektrode.

Aus der Tiefenzyklisierung von binderbasierten Elektroden mit Aktivmaterial aus CFF/Si-Bruchstücken bzw. einer Mischung aus Kohlenstofffasern, Graphitflakes und 20 Gew.% Si-Pulver ergibt sich ein stabilerer Kapazitätsverlauf von C + 20% Si (s. Abbildung 4.39 a) im Vergleich zur CFF/Si-Filmelektrode (s. Abbildung 4.35). Anhand der differentiellen Kapazitäten lässt sich erkennen, dass im Gegensatz zur CFF/Si-basierten Elektrode in den ersten Zyklen von C + 20% Si keine vollständige Lithiierung bis zur Ausbildung von kristallinem $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ stattfindet.

Bei zerkleinertem CFF/Si-Aktivmaterial wird davon ausgegangen, dass bei den entstandenen Bruchstücken das Silicium zumindest teilweise noch mit dem Kohlenstoffsubstrat verbunden und aufgrund der geringeren äußerlich zugänglichen Oberfläche weniger stark oxidiert ist. Die unter vergleichbaren Zyklierbedingungen festgestellte stärkere Lithiierung der CFF/Si-Filmelektrode wird auf die bessere lokale Konnektivität zwischen Silicium und dem Kohlenstoffsubstrat zurückgeführt. Daraus resultiert eine verbesserte Einbindung des Siliciums in die perkolierende Netzwerkstruktur der Elektrode und damit eine erhöhte Zugänglichkeit des Siliciums für Elektronen. Nimmt man aufgrund der vergleichbaren Elektrodenstruktur eine gleich gute oder wegen des geringeren Oxidanteils sogar eine bessere Zugänglichkeit des Siliciums für Li-Ionen aus dem Elektrolyten an, wird somit eine bessere Kapazitätsausnutzung des Siliciums in der CFF/Si-Filmelektrode ermöglicht.

Wie zuvor gezeigt wurde, führt eine gesteigerte Kapazitätsausnutzung des Siliciums allerdings zu einer stärkeren Degradation der Elektrode, die als Ursache für den stärkeren Kapazitätsrückgang der CFF/Si-Filmelektrode bei Tiefenzyklisierung mit gleichbleibender Stromstärke im Vergleich zu C + 20% Si gesehen wird. Die schlechtere elektrische Kontaktierung des Si-Pulvers innerhalb der Elektrode, die aus einzelnen Aktivmaterialbestandteilen hergestellt wurde, stabilisiert hingegen aufgrund der geringeren Siliciausnutzung die Elektrodenstruktur und somit den Kapazitätsverlauf von C + 20% Si.

4.4.3. Einfluss der Oberflächenfunktionalisierung

Partikuläres Silicium Neben den bisher betrachteten Einflüssen der Strukturierung von C/Si-Kompositmaterialien auf deren Funktionalität als Anodenmaterialien für Lithiumionenbatterien wurde im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls untersucht, inwieweit Methoden der Oberflächenfunktionalisierung den Einsatz partikulären Siliciums als Aktivmaterial in klassischen binderbasierten Elektroden verbessern können.

Wie aus der Literatur bekannt ist, ist insbesondere der Einsatz nanoskaligen Si-Pulvers als Anodenmaterial in Lithiumionenbatterien mit hohen irreversiblen Kapazitäten im ersten Zyklus verbunden, die in erster Linie mit der *SEI*-Bildung in Zusammenhang gebracht werden (vgl. 2.3.2). Für eine Vollzellenanwendung bedeutet dies, dass die in der Anode irreversibel gebundene Li-Menge in der Kathode zusätzlich vorgehalten werden muss, was sich negativ auf die Energiedichte der Zelle auswirkt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, inwieweit die Aufbringungen

einer „künstlichen *SEI*“ mittels thermochemischer Oberflächenfunktionalisierung Lithium verbrauchende Nebenreaktionen verringern und somit die irreversible Kapazität des ersten Zyklus reduzieren sowie gegebenenfalls zu einer Stabilisierung der Elektrode in den Folgezyklen beitragen kann.

Abbildung 4.40 vergleicht die Kapazitätsverläufe von Elektroden, die unmodifiziertes bzw. mittels thermochemischer Verfahren modifiziertes Si-Pulver (vgl. 3.3.2) als Aktivmaterial enthalten. Bei $\text{Si_C_Li}_2\text{CO}_3$ handelt es sich um Si-Pulver, das mithilfe des zweistufigen Verfahrens mit Kohlenstoff und Lithiumcarbonat beschichtet wurde. $\text{Si_C/Li}_x\text{R}_y$ wurde in einem einstufigen Verfahren hergestellt, bei dem die Oberfläche des Si-Pulvers mittels Pyrolyse von Lithiumacrylat mit Kohlenstoff und Lithiumsilikatverbindungen versehen wird (vgl. 4.3.1). Die Elektroden enthalten jeweils ca. 70 Gew.% Aktivmaterial (AM), 20 Gew.% PAA als Binder und 10 Gew.% Leitruß (Hersteller: Denka). Die Zyklierung wurde nach dem Protokoll der Teilzyklierung mit C-Raten-Steigerung und Kapazitätslimitierung (vgl. Abbildung 3.15) vorgenommen, bei der sich in allen Zyklen an die galvanostatische Lithiierung ein cv-Schritt anschließt.

Um die Volumenausdehnung des Siliciums bei der Lithiierung zu beschränken, wurde eine Ladeschlussspannung von 80 mV gewählt. Zur Aktivierung des Siliciums im ersten Zyklus wird die Elektrode nach Ausschöpfung der galvanostatisch erreichbaren Lithiierungskapazität mit weiteren 1000 mAh/g Elektrodenmaterial (EM) im cv-Verfahren beladen. In den Folgezyklen darf während der Lithiierung (im cc- und cv-Schritt zusammen) die von Beginn des zweiten Zyklus an kumulierte Kapazität 1000 mAh/g EM (entspricht ca. 1410 - 1430 mA/g AM) nicht übersteigen. Dadurch soll die in der Vollzelle zur Verfügung stehende begrenzte Lithiummenge simuliert werden. Weiteres Abbruchkriterium im cv-Schritt ist das Unterschreiten eines spezifischen Stroms von 5 mA/g EM.

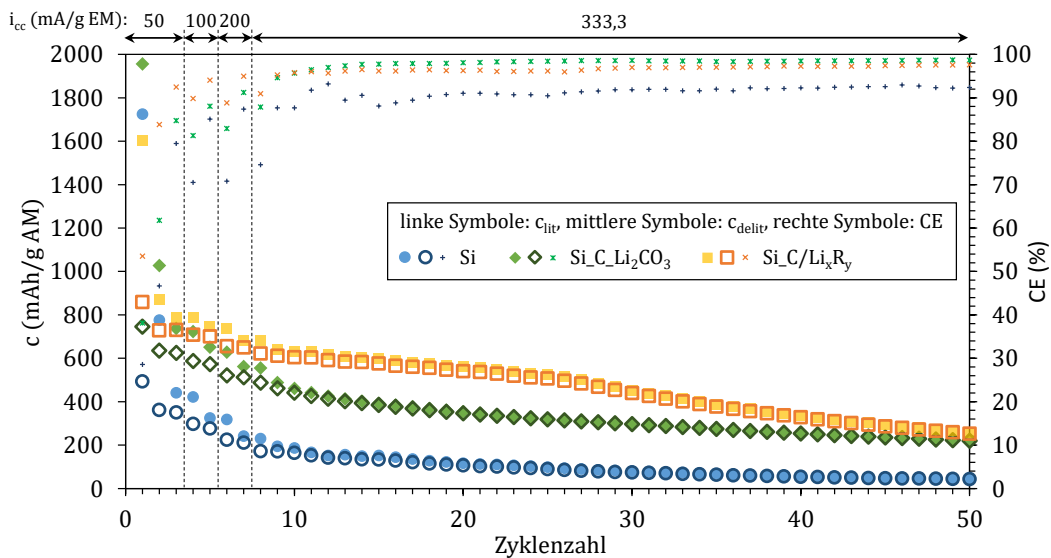


Abbildung 4.40.: Kapazitätsverlauf von binderbasierten Elektroden, bei denen unmodifiziertes, nanoskaliges Si-Pulver (Si), Si-Pulver mit Kohlenstoff- und Li_2CO_3 -Beschichtung ($\text{Si_C_Li}_2\text{CO}_3$) bzw. Si-Pulver mit Beschichtung aus pyrolysiertem Li-Acrylat ($\text{Si_C/Li}_x\text{R}_y$) als Aktivmaterial zum Einsatz kam. Die Massenverhältnisse von Aktivmaterial : Binder (PAA) : Leitruß betragen jeweils 70 : 20 : 10. Die Zyklierung erfolgte nach dem Protokoll der Teilzyklierung mit C-Raten-Steigerung und Kapazitätslimitierung.

Wie aus Abbildung 4.40 hervorgeht, weist die Elektrode mit unmodifiziertem Si-Pulver im ersten Zyklus eine irreversible Kapazität von über 1200 mAh/g Aktivmaterial auf, was einer coulome-

4. Ergebnisse

trischen Effizienz von nur 29% entspricht. Durch die Beschichtung des Siliciums mit Kohlenstoff und Li-haltigen Verbindungen verringert sich die irreversible Kapazität des ersten Zyklus deutlich, was die sogenannte initiale coulometrische Effizienz von Si_C_Li₂CO₃ auf 38% und von Si_C/Li_xR_y auf 54% erhöht.

Auch in den Folgezyklen sind Kapazitätsausnutzung und Reversibilität der oberflächenmodifizierten Materialien deutlich gesteigert im Vergleich zum Ausgangsmaterial, was sich anhand der höheren auf die Aktivmaterialmasse bezogenen Kapazitäten und coulometrischen Effizienzen zeigt. Die differentiellen Kapazitätsverläufe bestätigen die höhere Kapazitätsausnutzung von Si_C_Li₂CO₃ und Si_C/Li_xR_y. Im Gegensatz zum Ausgangsmaterial entstehen bei der Lithiierung der oberflächenmodifizierten Materialien auch Li_xSi-Phasen mit $x > 2$, während bei unmodifiziertem Silicium nur Peaks erkennbar sind, die Li_xSi mit $x < 2$ zugeordnet werden können.

Desweiteren wurde festgestellt, dass die erzielbare Lithiierungskapazität direkt von der Reversibilität der elektrochemischen Reaktionen und vom Innenwiderstand beeinflusst wird. So führt der vergleichsweise hohe Innenwiderstand der Zelle mit unmodifiziertem Si ($R_{i,delit}$: $490 \pm 64 \Omega$, $R_{i,lit}$: $226 \pm 34 \Omega$) dazu, dass die Lithiierungskapazität während der gesamten Zyklierung durch das Unterschreiten des minimal zulässigen Stroms im cv-Schritt limitiert wird. Folglich wird die als Grenzwert vorgegebene kumulierte Kapazität zu keinem Zeitpunkt erreicht.

Si_C_Li₂CO₃ ($R_{i,delit}$: $204 \pm 16 \Omega$, $R_{i,lit}$: $73 \pm 21 \Omega$) und Si_C/Li_xR_y ($R_{i,delit}$: $147 \pm 37 \Omega$, $R_{i,lit}$: $68 \pm 26 \Omega$) zeigen deutlich geringere Innenwiderstände im Vergleich zum unmodifizierten Material, was als Hinweis auf einen verbesserten Ladungsaustausch an der Grenzfläche zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt gewertet wird. Daher wird die Kapazitätsgrenze von 1000 mAh/g EM in beiden Fällen erreicht. Obwohl Si_C_Li₂CO₃ etwas höhere Innenwiderstandswerte aufweist, wird die Lithiierungskapazität bereits ab dem 9. Zyklus, bei Si_C/Li_xR_y hingegen erst ab dem 27. Zyklus durch den Ah-Grenzwert limitiert, was auf die höheren irreversiblen Kapazitäten (geringere CE) von Si_C_Li₂CO₃ in den ersten Zyklen zurückgeführt wird. Durch die Begrenzung der Lithiierungskapazität wird die irreversible Kapazität in den Folgezyklen nicht mehr ausgeglichen, was zu einem schnelleren Kapazitätsrückgang, aber höheren coulometrischen Effizienzen führt. Eine Unterscheidung, welchen Beitrag Aktivmaterialverlust bzw. SEI-Bildung zur irreversiblen Kapazität liefern, ist bei der Zyklierung mit Kapazitätslimitierung anhand der CRIC-Auswertung nicht möglich.

Partikuläre und selbsttragende C/Si-Komposite Von den im Rahmen dieser Arbeit elektrochemisch untersuchten Aktivmaterialien zeigen neben dem nanoskaligen Si-Pulver auch MW-CNT-haltige Elektroden verhältnismäßig geringe coulometrische Effizienzen (vgl. Abbildung 4.32). Wie Tabelle 4.4 zeigt, führt eine Beschichtung von MW-CNT + 20% Si mit Kohlenstoff und Lithiumcarbonat mithilfe des zweistufigen Verfahrens ebenfalls zu einer Erhöhung der coulometrischen Effizienz. Die im Vergleich zum nanoskaligen Si-Pulver geringere Steigerung der CE hängt möglicherweise mit einer inhomogeneren Beschichtung aufgrund der hohen Oberfläche und komplexen Struktur der MW-CNT/Si-Agglomerate zusammen.

An ausgewählten selbsttragenden C/Si-Kompositen wurde eine Oberflächenfunktionalisierung durch Aufbringung von pyrolytischem Kohlenstoff aus Saccharose durchgeführt (vgl. 3.3.1). Wie Abbildung 4.41 am Beispiel von CFF_CNF + 16% Si zeigt, werden durch die Kohlenstoffbeschichtung in den ersten Zyklen höhere spezifische Kapazitäten erreicht. Dies bestätigt die erwartete Erhöhung der Aktivmaterialausnutzung, die auf einen verbesserten Ladungsaustausch aufgrund einer höheren elektrischen Leitfähigkeit im Bereich der Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche zurückgeführt wird. Wie sich bereits im Hinblick auf den Einfluss der Elektrodenstruktur und der Anbindung zwischen Silicium und Kohlenstoffsubstrat gezeigt hat (vgl. 4.4.1 und 4.4.2), führt

Tabelle 4.4.: Vergleich der coulometrischen Effizienzwerte von MW-CNT + 20% Si ohne und mit Beschichtung von Kohlenstoff und Lithiumcarbonat. Die Zyklisierung beider Elektroden erfolgte nach dem Protokoll der Tiefenzyklisierung (vgl. Abbildung 3.15).

MW-CNT + 20% Si	Coulometrische Effizienz CE (%)		
	18,6 mA/g		100 mA/g (50 Zyklen)
	1. Zyklus	2. Zyklus	Mittelwert \pm Std.abw.
ohne C_Li ₂ CO ₃	40,6	79,3	92,7 \pm 1,5
mit C_Li ₂ CO ₃	42,1	85,1	95,2 \pm 1,5

die höhere Kapazitätsausnutzung allerdings auch in diesem Fall zu einer beschleunigten Degradation des Elektrodenmaterials, die einen schnelleren Rückgang der Kapazität im Vergleich zur Elektrode ohne zusätzliche Kohlenstoffbeschichtung zur Folge hat.

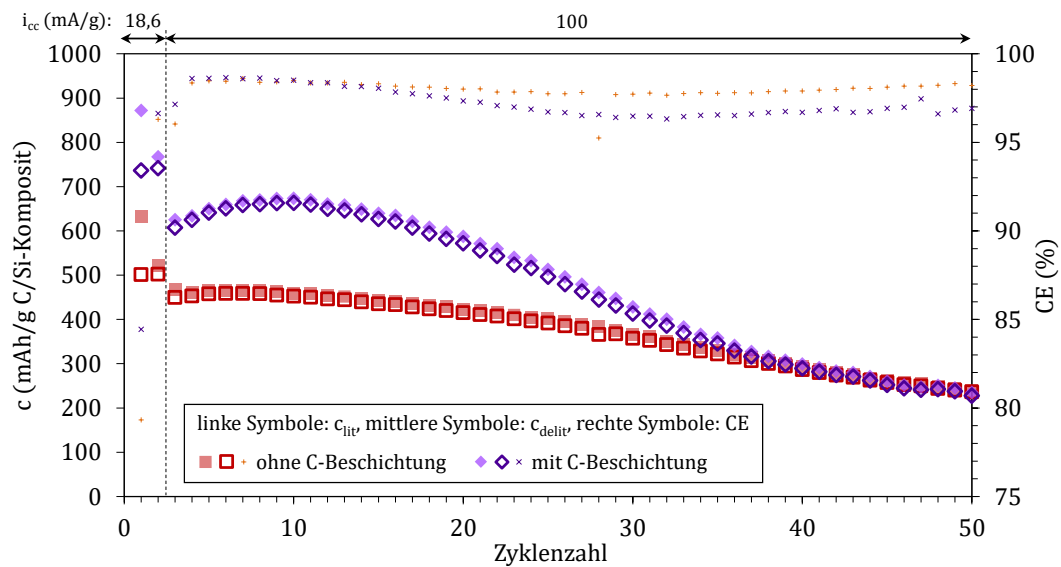


Abbildung 4.41.: Vergleich der Kapazitätsverläufe von CFF_CNF + 16% Si mit und ohne Kohlenstoffbeschichtung. Die Zyklisierung beider Elektroden erfolgte nach dem Protokoll der langsamen Tiefenzyklisierung (vgl. Abbildung 3.15).

5. Diskussion

5.1. Haupteinflüsse der CVD-Beschichtung auf die Si-Morphologie

Wie in 4.2.1 vorgestellt wurde, können mithilfe des PE-CVD-Prozesses, der zur Si-Beschichtung von Kohlenstoffsubstraten im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt wurde, durch Variation der Prozessparameter eine Reihe verschiedener Siliciummorphologien erzeugt werden. Als Haupteinflussgrößen wurden die Temperatur, die Probenposition relativ zur Plasmazone und die Substratoberfläche identifiziert. Im Folgenden werden übergeordnete Zusammenhänge aufgezeigt, die sich zwischen diesen Größen und den Abscheidemechanismen bzw. der resultierenden Siliciummorphologie beobachten lassen.

Abhängig von der Probenposition können höhere Temperaturen sowohl die Abscheidung globularer Siliciumstrukturen als auch das Wachstum von SiNW begünstigen. Bei einer höheren Temperatur der Gasphase kommt es dort verstärkt zur homogenen Keimbildung. Wenn die Probe sich unterhalb der Plasmazone befindet (*downstream*), werden vermehrt Si-Keime mit dem Gasstrom auf die Probenoberfläche befördert und führen dort zur Ausbildung poröser Schichten, die sich überwiegend aus globularen Siliciumpartikeln zusammensetzen. Hinweise darauf liefert der Vergleich der Si-Struktur auf der Probenober- und -unterseite. Während die Probenoberseite überwiegend globulare Siliciumpartikel (Sekundärpartikel) aufweist, ist auf der Probenunterseite eine dichtere Siliciumbeschichtung zu finden, die eher auf ein Schichtwachstum ausgehend von heterogener Keimbildung schließen lässt (vgl. CFF + 21% Si, 4.2.1).

Wenn die Probe oberhalb der Plasmazone positioniert wird (*upstream*), werden ebenfalls weniger globulare Si-Partikel abgeschieden. Stattdessen ist dort bei hohen Temperaturen eine vermehrte Ausbildung von Siliciumnanodrähten zu beobachten. Anhand der Morphologie liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei den glatten faserförmigen Siliciumstrukturen mit sechseckigem Querschnitt (vgl. Abbildung A.11 b, S. 141) um monokristalline SiNW handelt, die über einen VLS-Mechanismus abgeschieden wurden [75]. Geht man von einem Reaktionsmechanismus basierend auf Eisen als Katalysator aus, sind dafür Temperaturen $> 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ nötig (vgl. 2.4.2). Auch wenn über das Pyrometer meist geringere Temperaturen gemessen wurden, ist davon auszugehen, dass lokal deutlich höhere Temperaturen vorherrschen können. Einen Hinweis darauf liefert das in Abbildung 5.1 b gezeigte Quarzreaktorrohr, das während des Beschichtungsversuchs infolge lokaler Überhitzung verformt wurde. Die Beobachtung, dass insbesondere in der Nähe von Plasmaschäden, wo ebenfalls extrem hohe Temperaturen geherrscht haben müssen, SiNW abgeschieden wurden, deutet ebenfalls auf einen VLS-Mechanismus hin.

Allerdings scheint für die Entstehung monokristalliner SiNW nicht unbedingt ein sogenannter Fremdelementkatalysator (*foreign element catalyst* [78]) wie beispielsweise Fe erforderlich zu sein, da vergleichbare Si-Strukturen auch auf katalysatorfreien Proben nachgewiesen werden konnten (z. B. CFF + 54% Si, vgl. 4.2.1). Daher wird davon ausgegangen, dass ein in der Literatur als selbstkatalytisch bezeichneter Wachstumsmechanismus zugrundeliegt, der über die flüssige Phase des abzuscheidenden Materials verläuft [78] und höhere Temperaturen im Vergleich zum VLS-Mechanismus mit Fremdelementkatalysator benötigt [79].

5. Diskussion

Das lokale Auftreten derart hoher Temperaturen erklärt auch, dass Reaktionen zwischen dem Quarzrohr und dem Kohlenstoffsubstrat stattfinden können, wie in Abbildung 5.1 b in den rot markierten Bereichen erkennbar ist. Dabei handelt es sich vermutlich um eine carbothermische Reduktion von Quarz zu SiO_x , das verdampfen und in kälteren Zonen disproportionieren kann (s. 2.4.2). Dieser Prozess ist vermutlich für die Abscheidung der ebenfalls nachgewiesenen SiNW mit amorpher SiO_x -Hülle verantwortlich (z. B. CFF + 7% Si, vgl. 4.2.1).

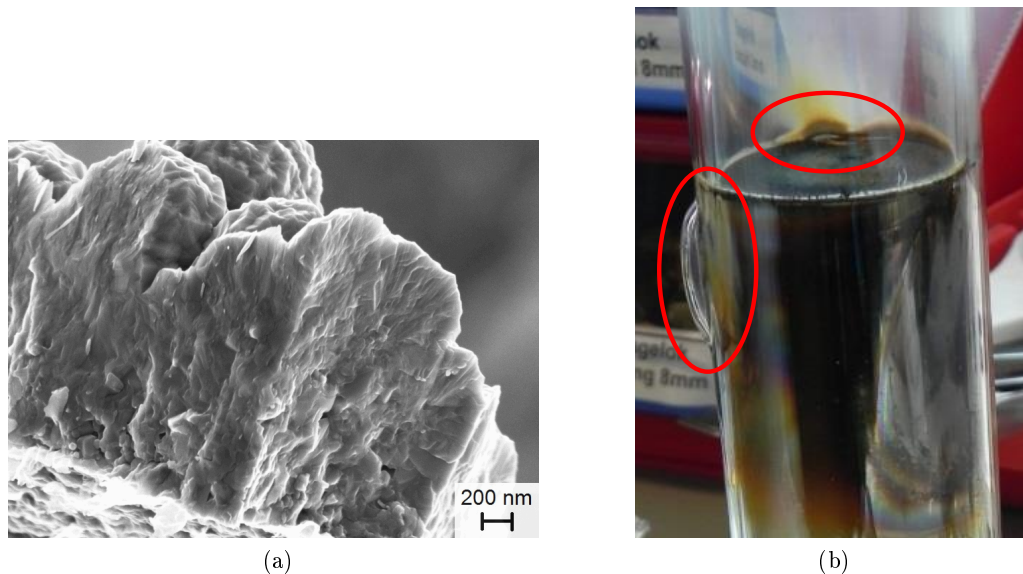


Abbildung 5.1.: a) REM-Aufnahme der Bruchfläche der Siliciumbeschichtung von CFF + 21% Si, b) Quarzreaktorrohr nach der Si-Beschichtung, rot markiert sind Zeichen hoher Temperatureinwirkung

Neben SiNW unterschiedlicher Morphologie wurden auch verschieden stark facettierte globulare Si-Strukturen beobachtet. Es wird davon ausgegangen, dass die globularen Siliciumpartikel nicht nur durch eine Agglomeration von Primärkristalliten aus der homogenen Gasphasenreaktion entstehen, sondern dass auch ein Kristallwachstum durch heterogene Reaktionen an der Oberfläche dieser Siliciumstrukturen stattfindet und zur Ausbildung der facettierten Kristallflächen führt. Prinzipiell wäre auch denkbar, dass die Kristallisation erst nach beendeter Si-Abscheidung durch eine noch andauernde Wärmebehandlung im Reaktionsraum eintritt. Da in direkter Nachbarschaft zueinander aber Si-Partikel mit unterschiedlich starker Facettierung gefunden wurden, wird davon ausgegangen, dass auch ein Kristallwachstum durch heterogene Oberflächenreaktion stattfindet. Die Unterschiede in der Morphologie werden auf lokal und zeitlich stark schwankende Temperaturen zurückgeführt, die dafür verantwortlich sind, dass sich die Bedingungen für Keimbildung und Kristallwachstum laufend ändern und somit auch die Präferenz dafür bilden, welcher der beiden Prozesse bevorzugt abläuft.

Dass in den meisten Fällen kein isotropes Kristallwachstum stattfindet, zeigt Abbildung 5.2. Darin sind die aus den XRD-Daten (vgl. 4.2.1) ausgewerteten Texturkoeffizienten (vgl. A.3.4, S. 145) in Abhängigkeit der zugehörigen Netzebene dargestellt. Daraus lässt sich für die meisten C/Si-Komposite eine Vorzugsorientierung in $\langle 111 \rangle$ -Richtung und — weniger stark ausgeprägt — der $\langle 220 \rangle$ - und $\langle 311 \rangle$ -Richtung auf Kosten der $\langle 400 \rangle$ -, $\langle 331 \rangle$ - und $\langle 422 \rangle$ -Orientierungen erkennen. Damit verhält sich die Wachstumsgeschwindigkeit der Ebenen im wesentlichen umgekehrt proportional zu ihrer atomaren Besetzungsdichte, wie es für das uneingeschränkte Wachstum von Siliciumkristallen zu erwarten ist (vgl. 2.4.1). Lediglich das kommerzielle Siliciumnanopulver (nano-Si-Pulver) und die siliciumbeschichteten MW-CNT-Agglomerate

(MW-CNT + 20% Si) weichen deutlich von diesem Trend ab, was möglicherweise auf die Entstehung in der Gasphase (nano-Si-Pulver) bzw. eine unterschiedliche Wechselwirkung mit dem Substrat (MW-CNT + 20% Si) zurückzuführen ist. Im Kristallwachstum nach Vorzugsorientierungen wird auch der Grund für die bimodale Primärkristallitgrößenverteilung gesehen, die für die meisten C/Si-Komposite beobachtet wird (vgl. Tabelle A.3, S. 145). Dabei zeigen in der Regel die (111)-, (220)- und (311)-Ebenen bzw. die (331)- und die (422)-Ebenen ähnliche Werte.

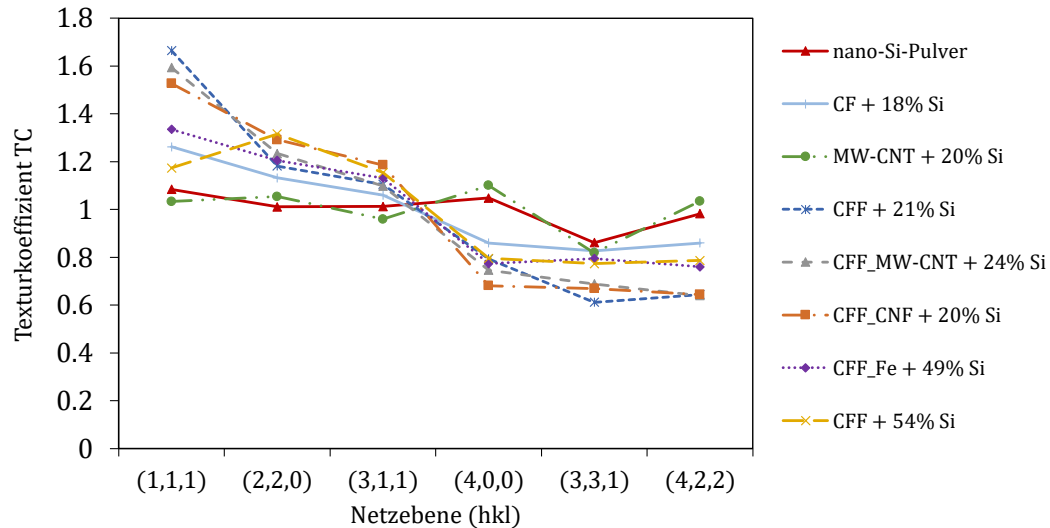


Abbildung 5.2.: Texturkoeffizienten (TC) verschiedener C/Si-Komposite im Vergleich zum nanoskaligen kommerziellen Siliciumpulver (nano-Si-Pulver) in Abhängigkeit der Kristallebenen (hkl)

Eine klare Unterscheidung zwischen Proben, die überwiegend SiNW bzw. globulare Si-Strukturen enthalten, anhand ihrer Textur ist nicht möglich, da die Hauptvorzugsrichtung für das Wachstum von SiNW mit einem Durchmesser > 50 nm ebenfalls die $<111>$ -Richtung ist [75]. Die Primärkristallitgrößen monokristalliner SiNW sind außerdem vermutlich zu groß, um noch in Form einer Peakverbreiterung im Röntgendiffraktogramm auswertbar zu sein. Abbildung 5.1 a zeigt die Bruchfläche der Siliciumbeschichtung von CFF + 21% Si, die von globularen Si-Partikeln dominiert wird. An den großen, dichten Siliciumstrukturen lassen sich stengelartige Kristalle erahnen, die ebenfalls auf eine bevorzugte Wachstumsorientierung schließen lassen.

Für Proben mit höherer spezifischer Oberfläche ist ein Trend erkennbar, dass feinere Si-Strukturen abgeschieden werden (vgl. 4.2.1). Findet die Siliciumbeschichtung unter Bedingungen statt, bei denen verstärkt homogene Keimbildung auftritt, können aufgrund der größeren Oberfläche mit dem Gasstrom in gleicher Zeit mehr Si-Keime auf die Oberfläche transportiert werden, was vermutlich die Ausbildung kleinerer Nanopartikel wie im Fall von CFF_MW-CNT + 24% Si begünstigt.

5.2. Modellüberlegungen zur elektrischen Leitfähigkeit von C/Si-Kompositen

Wie sich gezeigt hat (vgl. 4.2.1), ermöglicht die Modifikation der hierarchischen Struktur von selbsttragenden Kohlefasersubstraten durch Einbringung von MW-CNT bzw. CNF die Abscheidung kleinerer Si-Partikel im Vergleich zu unmodifizierten Kohlefasergeräten. Die Wahl geeigneter

Prozessparameter ermöglicht zudem die Abscheidung von Si-Nanodrähten auf selbsttragenden Kohlefasersubstraten. Welche Erwartungen an die Konnektivität zwischen Silicium und dem Kohlenstoffsubstrat sich in Abhängigkeit der Morphologie daraus ergeben, wird im Folgenden anhand geometrischer Modellüberlegungen skizziert und zu den experimentellen Beobachtungen in Bezug gesetzt.

Wie in Abbildung 5.3 schematisch dargestellt, kann die Grenzfläche zwischen globularen Si-Partikeln, die idealisiert als Kugeln betrachtet werden, und der Substratoberfläche als Punktkontakt (a und b) angenommen werden bzw. im Fall von SiNW als Flächenkontakt (c), der sich aus der projizierten SiNW-Querschnittsfläche ergibt.

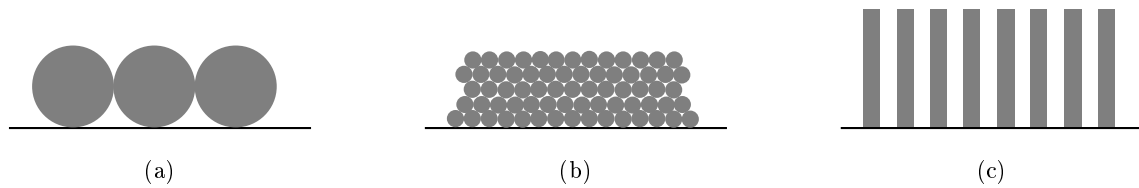


Abbildung 5.3.: Schematische 2-dimensionale Darstellung von Packung, Konnektivität und geometrischer Verteilung einer Beschichtung mit großen Kugeln (a), kleinen Kugeln (b) und Drähten (c). Die Summe der Fläche der einzelnen Objekte ist in allen drei Fällen gleich.

Die Anzahl der Kontaktpunkte zwischen Silicium und Kohlenstoff hängt bei Annahme eines konstanten Si-Volumens und einer gleichbleibenden Kohlenstoffoberfläche von der Größe der Si-Partikel ab. Bei Abscheidung kleinerer Partikel (Abbildung 5.3 b) erhöht sich die Grenzfläche zwischen Silicium und Kohlenstoff, weil mehr Kontaktpunkte an der Phasengrenze entstehen. Die Konnektivität zwischen der Silicium- und der Kohlenstoffphase verbessert sich dadurch. Im Vergleich zu einer dichtest gepackten Monolage aus großen Si-Partikeln (Abbildung 5.3 a), können die kleineren Si-Partikel allerdings nur durch Anordnung in mehreren Lagen auf dem Substrat untergebracht werden. Wegen des größeren Oberflächen/Volumen-Verhältnisses kleinerer Si-Partikel nimmt bei gleichbleibender Si-Menge die freie Oberfläche des Siliciums zu und die Anzahl möglicher Bindungen zwischen Si-Atomen innerhalb der Si-Phase nimmt ab. Dies geht mit einer Zunahme an Punktkontakten zwischen den Si-Partikeln einher, was zu einer Erhöhung der Kontaktwiderstände und damit zu einer Verringerung der Konnektivität innerhalb der Si-Phase führt.

Bei Erhöhung des Siliciumgehalts dominiert neben dem steigenden Volumenwiderstand des Siliciums zunehmend auch die Konnektivität innerhalb der Si-Phase die elektrischen Eigenschaften des Komposits. Dies bedeutet, dass abhängig vom Verhältnis aus Partikelgröße und zur Verfügung stehender Substratoberfläche ab einer bestimmten Siliciummenge bei Abscheidung kleinerer Partikel die schlechtere Konnektivität innerhalb der Siliciumphase den Effekt einer potentiellen Erhöhung der Leitfähigkeit des Komposits durch die verbesserte Konnektivität zwischen Silicium und Kohlenstoffsubstrat kompensieren und sogar übertreffen kann.

Daraus ergibt sich, dass zur Optimierung der elektrischen Leitfähigkeit des C/Si-Komposits Silicium idealerweise als Monolage aus möglichst kleinen Partikeln auf der Kohlenstoffoberfläche angeordnet werden muss. Gleichzeitig bedeutet dies, dass mit abnehmender Si-Partikelgröße eine größere Kohlenstoffoberfläche zur Verfügung gestellt werden muss, damit die Si-Partikel als Monolage untergebracht werden können.

Im folgenden Zahlenbeispiel wird als Ausgangsoberfläche des unmodifizierten Kohlenstofffasergeleges, die zur Belegung mit Si-Partikeln zur Verfügung steht, ein Wert von $1 \text{ m}^2/\text{g}$ angenommen.

Dieser Wert liegt zwischen der gemessenen BET-Oberfläche (ca. $1,7 \text{ m}^2/\text{g}$) und dem von PAJKIĆ [73, S. 121] berechneten Wert für Kohlenstofffasern (ca. $0,3 \text{ m}^2/\text{g}$), die den im Kohlefasergelege enthaltenen Fasern hinsichtlich Form und Abmessungen ähnlich sind. Dann können theoretisch 58,5 Gew.% Silicium mit einem Partikeldurchmesser von $1 \mu\text{m}$ in Form einer Monolage darauf abgeschieden werden. Verringert man den Durchmesser der Si-Partikel um einen Faktor 10 auf 100 nm , muss auch eine 10 mal höhere Kohlenstoffoberfläche, also $10 \text{ m}^2/\text{g}$, zur Verfügung gestellt werden, um die Anordnung des Siliciums in einer Monolage zu ermöglichen.

In der Praxis hat sich gezeigt, dass schon bei einem Si-Gehalt von ca. 21 Gew.% die Si-Partikel mit einem Durchmesser von ca. $1 \mu\text{m}$ nicht mehr monolagig auf dem unmodifizierten Kohlenstofffasergelege angeordnet vorlagen (vgl. 4.2.1, CFF + 21% Si). Dies ist vor allem auf die inhomogene Verteilung des Siliciums zurückzuführen. Aus dem Zahlenbeispiel wird auch deutlich, dass die Oberflächenerhöhung, die durch eine Modifikation der hierarchischen Struktur des C-Geleges im Rahmen dieser Arbeit erzielt wurde, noch zu gering ist, um Si-Partikel $< 100 \text{ nm}$ optimal an das Kohlenstoffsubstrat anzubinden.

Bei der Verteilung eines definierten Siliciumvolumens auf einem Substrat in Form von SiNW hängt die Größe der Grenzfläche und damit die Konnektivität zwischen Silicium und Kohlenstoff bei festgelegter Verteilungsdichte der SiNW nur von deren Durchmesser ab, der sich umgekehrt proportional zur SiNW-Länge verhält (Abbildung 5.3 c). Die Konnektivität innerhalb der Siliciumphase verändert sich ebenfalls nur bei Variation des Durchmessers, da das Oberflächen/Volumen-Verhältnis der SiNW nicht von ihrer Länge abhängt. Die Länge der Siliciumdrähte steigt unter den angenommenen Voraussetzungen mit abnehmendem SiNW-Durchmesser und bei Erhöhung des Siliciumvolumens. Je größer sie ist, desto höher ist auch der Volumenwiderstand der SiNW in Längsrichtung, also bei Elektronentransport zwischen SiNW-Spitze und dem perkolierendem Netzwerk des selbsttragenden Kohlefasersubstrats. Für eine optimierte elektrische Leitfähigkeit von C/SiNW-Kompositen ergibt sich daraus, dass die Si-Drähte nur so lang wie nötig sein sollen, um einen minimalen Abstand zu benachbarten SiNW einzuhalten, der sich beispielsweise aus der Volumenausdehnung des Silicium bei der elektrochemischen Zyklierung ableiten ließe.

5.3. Bewertung der elektrochemischen Funktionalität der C/Si-Komposite und Schlussfolgerungen für eine optimierte Struktur

Aus den Zusammenhängen zwischen Materialstruktur, physikalischen Eigenschaften sowie den identifizierten Degradationsmechanismen lassen sich für die in dieser Arbeit untersuchten C/Si-Kompositstrukturen hinsichtlich ihrer elektrochemischen Eigenschaften folgende Hauptaussagen ableiten:

- Je besser die Einbindung des Siliciums in das elektrisch perkolierende Netzwerk der Elektrode ist, desto höher ist die Kapazitätsausnutzung. Dies gilt für die Konnektivität zwischen Silicium und Kohlenstoff auf lokaler Ebene, die beispielsweise dafür sorgt, dass mit binderbasierten Elektroden, die C/Si-Bruchstücke als Aktivmaterial enthalten, höhere Kapazitäten erreicht werden im Vergleich zu Aktivmaterialmischungen aus einzelnen Silicium- und Kohlenstoffpartikeln (vgl. 4.4.2). Noch weiter steigern lässt sich die Kapazitätsausnutzung durch die hervorragende Anbindung des Siliciums an eine elektrisch leitfähige interpenetrierende Netzwerkstruktur wie sie durch die Si-Beschichtung selbsttragender Kohlenstoffsubstrate mittels PE-CVD erzielt wird (vgl. 4.4.1 und 4.4.2).
- Neben einer verbesserten elektrischen Anbindung des Siliciums innerhalb der Elektrode

führt sowohl eine langsamere (geringere Ströme) als auch eine tiefere (geringere Ladeschlussspannung) Zyklierung zu einer höheren Kapazitätsausnutzung. Dies bestätigen Untersuchungen mit verschiedenen Zyklierprotokollen (Tiefen- und Teilzyklierung, vgl. 4.4.2 und 4.4.1).

- Die elektrische Dekontaktierung des Aktivmaterials und der damit einhergehende Kapazitätsverlust sind umso stärker ausgeprägt, je höher die Kapazitätsausnutzung des Siliciums einerseits und der lokale Si-Gehalt andererseits sind, da beides zu einer größeren lokalen Volumenexpansion des Aktivmaterials führt. Der Verlust der elektrischen Anbindung kann durch mechanische Dekontaktierung verursacht werden, was insbesondere bei dichten Siliciumstrukturen wie im Fall Si-beschichteter partikulärer Kohlenstoffasern und bei vollständiger Lithiierung bis zur Kristallisation von $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ zu beobachten ist (vgl. 4.4.1). Eine Verdichtung der ursprünglich porösen Siliciumstruktur wie sie für CFF/Si-Komposite nachgewiesen wurde (vgl. 4.4.2), behindert die Zugänglichkeit des Siliciums für den Elektrolyten. Daher limitiert die Li^+ -Diffusion den Ladungsaustausch und schränkt somit ebenfalls die elektrische Anbindung ein.
- Eine Erweiterung der hierarchischen Struktur selbsttragender C-Substrate hin zu kleineren Skalen durch die Integration von CNF bzw. MW-CNT ermöglicht die Abscheidung weniger dichter Siliciumstrukturen (SiNP bzw. SiNW). Dadurch wird die Verdichtung der Si-Struktur bei der Zyklierung im Vergleich zu unmodifizierten CFF/Si-Kompositen verhindert bzw. reduziert (vgl. 4.4.1). Damit verbunden ist eine bessere Zugänglichkeit des Aktivmaterials für den Elektrolyten, die sich wiederum positiv auf die Kapazitätsausnutzung auswirkt. Wenn das Silicium überwiegend in Form von SiNW vorliegt, wird dennoch eine vergleichsweise gute Zyklenstabilität erreicht (z. B. CFF_CNF + 16% Si). Die erhöhte mechanische Stabilität der Elektrode wird auf eine bessere Kontaktierung zwischen Silicium und dem Substrat im Fall von SiNW im Vergleich zu Nanopartikeln zurückgeführt.

Mit siliciumbeschichteten MW-CNT-Agglomeraten wird ebenfalls eine vergleichsweise gute Zyklenstabilität erreicht, obwohl bis über den 25. Zyklus hinaus eine vollständige Lithiierung bis zur Ausbildung von $\text{cr-Li}_{15}\text{Si}_4$ stattfindet. Der Grund wird einerseits in der Verteilung des Siliciums auf eine hohe Substratoberfläche gesehen, die entsprechend zu einer geringen lokalen „Si-Konzentration“ führt. Andererseits wird davon ausgegangen, dass die poröse hierarchische Agglomeratstruktur die nötige Resilienz bietet, um die Volumenausdehnungen des Siliciums zu tolerieren. Die hohe Aktivmaterialoberfläche wirkt sich allerdings nachteilig auf die coulometrische Effizienz aus, da sie Li-verbrauchende Nebenreaktionen begünstigt.

Um die Zyklenstabilität der untersuchten C/Si-Kompositstrukturen weiter zu erhöhen, wäre daher die effektivste Maßnahme, das Aktivmaterialvolumen im lithiierten Zustand insgesamt zu reduzieren oder zumindest zu vereinheitlichen. Dafür sind prinzipiell mehrere Möglichkeiten denkbar:

- Eine bewusste Einschränkung der Konnektivität zwischen Silicium und Kohlenstoff oder der elektrischen Perkolation innerhalb der Elektrode, um die Siliciumausnutzung zu verringern. Dadurch wird die Kapazitätsausnutzung und folglich die Volumenänderung eingeschränkt. Gleichzeitig verringert sich allerdings die erzielbare spezifische Kapazität und es kommt zu einer stärkeren Erwärmung der Zelle durch ohmsche Verluste.
- Eine Einschränkung der Zykliertiefe und damit der Kapazitätsausnutzung des Siliciums, um insbesondere die Bildung von $\text{cr-Li}_{15}\text{Si}_4$ zu verhindern. Die Betriebsstrategie der Zelle könnte vorsehen, die Zyklierparameter an die noch verfügbare Kapazität anzupassen, so dass anfangs ungenutztes Silicium als „Pufferkapazität“ fungiert. Dafür ist allerdings eine präzise Diagnostik des tatsächlichen Ladezustands notwendig, die bei Vollzellen durch den

Einfluss der Kathode auf den Spannungsverlauf der Zelle erschwert wird. Die Betriebsstrategie müsste außerdem für jede Elektrodenzusammensetzung und -struktur individuell angepasst werden.

- Eine Anpassung der eingesetzten Siliciummenge an die Aufnahmefähigkeit der Elektrodenstruktur für die Volumenänderungen des Aktivmaterials. Dadurch ist eine hohe Kapazitätsausnutzung und ein Betrieb bei geringen Anodenpotentialen möglich. Beides wirkt sich positiv auf die Energiedichte der Zelle aus, sofern die Masse bzw. das Volumen der inaktiven Komponenten sich in Grenzen halten.

Die letzte Variante ist aus materialwissenschaftlicher Sicht am reizvollsten, weil sie die geforderte Funktionalität auf Ebene der Elektrodenstruktur integriert und nicht an Zusatzkomponenten außerhalb der Zelle weitergibt. Wie in 2.3.3 beschrieben, besteht ein häufig gewählter Ansatz für binderbasierte Filmelektroden in der Optimierung des Binders, der kompressibel und gleichzeitig elastisch verformbar sein soll. Allerdings besteht bei binderbasierten Elektroden grundsätzlich die Gefahr, dass sich bei Volumenänderung des partikulären Aktivmaterials die im Binder dispergierten Bestandteile gegeneinander verschieben und ein Kontaktverlust eintritt [96].

Selbsttragende hierarchische C/Si-Kompositelektroden haben das Potential, der binderbasierten Konzeption überlegen zu sein, wenn ihre Funktionalität der Ladungsübertragung und -speicherung (vgl. 2.3.3) um eine Stabilisierungsfunktion ergänzt wird. Dazu muss die Basisstruktur möglichst inkompressibel sein, um dem Druck durch die Volumenausdehnung des Aktivmaterials und dem Gegendruck der Zelle standzuhalten. Sie soll außerdem nach außen hin frei von Silicium sein, um die elektrische Kontaktierung der Elektrode optimal zu gewährleisten. Das Silicium soll sich nur innerhalb der Poren ausdehnen, ohne diese zu blockieren. Daher soll es bestmöglich an die kleineren Kohlenstoffelemente im Inneren der Elektrode angebunden sein, also idealerweise in Form einer Monolage aus Nanopartikeln oder kurzer Nanodrähte. Die inneren Kohlenstoffelemente sollen außerdem flexibel genug sein, um die elektronische Kontaktierung zum Silicium auch bei Volumenänderung aufrechtzuerhalten.

Ausgehend von den genannten Anforderungen lässt sich das Bild einer porösen, starren „Käfigstruktur“ mit „beweglichen Gliedern“ zeichnen. Zur verfahrenstechnischen Umsetzung einer derartigen Struktur erscheint ein *Top-Down*-Ansatz, wie er in dieser Arbeit verfolgt wurde, vielversprechender als ein *Bottom-Up*-Ansatz, um die mechanisch belastbare äußere Struktur zu generieren und gleichzeitig deren optimale Verbindung mit den inneren Strukturelementen zu gewährleisten. Die gleichmäßige Einbringung von Kohlenstoff- und Siliciumkomponenten vorgegebener Morphologie ausschließlich innerhalb der Gerüststruktur stellt jedoch eine Herausforderung dar.

6. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss der dreidimensionalen Struktur von C/Si-Komposit-elektroden sowie der Oberflächenzusammensetzung Si-haltiger Aktivmaterialien und Elektroden auf deren elektrochemische Funktionalität untersucht. Ziel war es, aus den Ergebnissen Rückschlüsse für die verbesserte Nutzbarkeit von Silicium als Anodenmaterial für Lithiumionenbatterien abzuleiten. Dazu wurden C/Si-Komposite durch Gasphasenabscheidung von Silicium auf kommerziellen partikulären und selbsttragenden Kohlenstoffsubstraten hergestellt, um den Zusammenhang zwischen Kompositstruktur und den damit einhergehenden physikalischen und elektrochemischen Eigenschaften zu untersuchen.

Desweiteren wurden an nanoskaligem kommerziellem Si-Pulver und selbst hergestellten C/Si-Kompositen Untersuchungen zur Oberflächenfunktionalisierung mittels nasschemischer Methoden durchgeführt. Diese dienten dem Ziel, die Grenzflächeneigenschaften der Elektrodenmaterialien gezielt zu beeinflussen, um den Ladungsaustausch an der Aktivmaterialoberfläche zu verbessern und die *SEI*-Bildung im elektrochemischen Betrieb zu reduzieren.

Physikochemische Beschreibung der Kompositmaterialien

Kohlenstoffsubstrate

Die Entwicklung von C/Si-Kompositmaterialien orientierte sich an hierarchischen Strukturmodellen. Als Substratmaterialien wurden partikuläre und selbsttragende Kohlenstoffwerkstoffe eingesetzt, die sich in ihrer hierarchischen Struktur und deren geometrischer Ausdehnung stark unterscheiden. Neben PAN-basierten Kohlenstofffasern (CF, \varnothing ca. 7,5 μm , L ca. 135 μm) dienten bis ca. 1 mm große Agglomerate aus *Multiwall Carbon Nanotubes* (MW-CNT, \varnothing ca. 5 - 20 nm, L > 1 μm) und selbsttragende Kohlenstofffasergelege (CFF) auf Basis von PAN-Endlosfasern (\varnothing ca. 7,5 μm) und Graphitflakes als Kohlenstoffsubstrate.

Die Komplexität der hierarchischen Struktur selbsttragender Substrate wurde durch die Einbringung von MW-CNT bzw. Kohlenstoffnanofasern (CNF) als zusätzliche Strukturelemente weiter erhöht und diente dem Zweck, die für die Anbindung von Silicium zur Verfügung stehende Oberfläche zu vergrößern. Zur Modifikation der hierarchischen Struktur wurden verschiedene verfahrenstechnische Ansätze verfolgt. Dabei erwies sich die mechanische Einbringung von MW-CNT durch Vakuuminfiltration als am geeignetsten, um die spezifische Oberfläche des selbsttragenden Kohlenstoffmaterials zu erhöhen. Die chemische Gasphasenabscheidung von CNF mithilfe eines Eisenkatalysators *in situ* auf dem Kohlefasergelege bewirkte hingegen eine bessere Anbindung der nanoskaligen Kohlenstoffelemente an das Substrat. Es stellte sich heraus, dass sich die zusätzlich eingebrachten Kohlenstoffnanostrukturen auf die elektrische Durchtrittsleitfähigkeit des Kohlefasergeleges kaum auswirken, weil das perkolierende Netzwerk des Grundsubstrats die elektrischen Eigenschaften der hierarchisch modifizierten Kohlefasersubstrate dominiert.

C/Si-Komposite

Die Beschichtung der Kohlenstoffsubstrate mit Silicium erfolgte in Anlehnung an vorausgegangene Arbeiten mittels Mikrowellenplasma unterstützter CVD. Zur Beschichtung partikulärer

Kohlenstoffsubstrate kam ein Wirbelschichtprozess zum Einsatz, während selbsttragende Kohlenstoffsubstrate im Festbettbetrieb mit Si beschichtet wurden. Ziel der CVD-Beschichtung war es einerseits, möglichst nanoskalige Siliciumstrukturen auf dem Substrat abzuscheiden, um während der elektrochemischen Zyklierung auftretende mechanische Spannungen zu reduzieren, andererseits eine möglichst gute Anbindung des Siliciums an das Substrat zu schaffen, um die elektrische Kontaktierung zwischen Substrat und Aktivmaterial bestmöglich zu gewährleisten. Im Fokus der Arbeit stand insbesondere der Einfluss der hierarchischen Struktur des Substrats auf Morphologie, Oberflächeneigenschaften und elektrische Leitfähigkeit der C/Si-Komposite.

Abhängig von den Beschichtungsparametern, insbesondere der Beschichtungstemperatur und der Probenposition im Mikrowellenresonator, wurde Silicium in Form dünner Schichten, globularer Partikel oder in Form von Siliciumnanodrähten (SiNW) abgeschieden. Es zeigte sich, dass die Abscheidung ähnlicher Si-Mengen bei Erhöhung der Substratoberfläche erwartungsgemäß tendenziell zur Ausbildung dünnerer Schichten bzw. kleinerer Si-Partikel führt. Unter Berücksichtigung der Prozessbedingungen und Substrateigenschaften wurden anhand von Untersuchungen der Morphologie, der Zusammensetzung, der Textur und Kristallitgrößenverteilung Mechanismen vorgeschlagen, die zur Ausbildung der charakteristischen Strukturen führen.

Es zeigt sich, dass die BET-Oberfläche der C/Si-Komposite in erster Linie von den geometrischen Abmessungen und der Oberflächenmorphologie ihrer Strukturelemente beeinflusst wird, deren Zusammenhang sich im Oberflächen/Volumen-Verhältnis ausdrückt. Die elektrische Durchtrittsleitfähigkeit hingegen sinkt erwartungsgemäß mit steigendem Si-Anteil, und zwar tendenziell umso stärker, je mehr die Oberflächeneigenschaften des Komposits vom Silicium dominiert werden. Ein signifikanter Einfluss der hierarchisch modifizierten Struktur selbsttragender C/Si-Komposite auf die Durchtrittsleitfähigkeit war nicht erkennbar. Anhand geometrischer Modellüberlegungen wurde aufgezeigt, wie Kompositstruktur und -zusammensetzung mit der elektrischen Leitfähigkeit zusammenhängen. Dazu wurde einerseits der Volumenwiderstand des Siliciums berücksichtigt, andererseits die Konnektivität der Phasen, sowohl an der Grenzfläche zwischen Kohlenstoff und Silicium, als auch innerhalb der Si-Beschichtung.

Oberflächenfunktionalisierung

Ziel der Oberflächenfunktionalisierung war es, mithilfe nasschemischer Methoden *ex situ*, also vor Verwendung der Materialien in der für den Einsatz bestimmten elektrochemischen Zelle, eine „künstliche SEI“ zu erzeugen. Dadurch wurde ein verbesserter Ladungstransfer zwischen Elektronen und Li-Ionen an der Grenzfläche zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt angestrebt. Gleichzeitig sollte eine Passivierung gegen die Zersetzung des Elektrolyten erfolgen, der die SEI-Bildung während des Zellbetriebs einschränkt und den dadurch verursachten irreversiblen Kapazitätsverlust reduziert.

Die nasschemische Oberflächenfunktionalisierung diente der Abscheidung kohlenstoff- und lithiumhaltiger Komponenten auf der Oberfläche der Aktivmaterialien. Mithilfe eines zweistufigen Verfahrens wurde zunächst Kohlenstoff durch Pyrolyse von Saccharose auf das Substrat aufgebracht, danach eine Schicht aus Lithiumcarbonat (Li_2CO_3) abgeschieden. Die berechneten theoretischen Schichtdicken der Funktionskomponenten liegen jeweils im Bereich von ca. 1 nm. In einem einstufigen Verfahren wurde Lithiumacrylat ($\text{C}_3\text{H}_3\text{LiO}_2$) auf die Siliciumoberfläche aufgebracht und pyrolysiert. Als Hauptbestandteile wurden Kohlenstoff und Lithiumsilikate (Li_2SiO_3 , $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) identifiziert.

Beurteilung der elektrochemischen Funktionalität

Die elektrochemische Charakterisierung der hergestellten und funktionalisierten Kompositmaterialien wurde in Halbzellenkonfiguration mit 2-Elektroden-Anordnung durchgeführt, wobei metallisches Lithium als Gegen- und Referenzelektrode diente. Bei selbsttragenden C/Si-Kompositen wurde eine binderfreie Konzeption verfolgt, die es erlaubt das Kompositmaterial ohne weitere Verarbeitung als selbsttragende Elektrode einzusetzen, da das Kohlenstoffsubstrat zusammen mit dem elektrolytgefüllten Porenraum ein elektronisch/ionisch leitfähiges interpenetrierendes Netzwerk (IPN) bildet. Partikuläre Aktivmaterialien wurden zur mechanischen Stabilisierung und elektrischen Kontaktierung mithilfe von Leitruf und einer Kupferfolie als Stromkollektor zu binderbasierten Elektroden verarbeitet.

Der Einfluss folgender Materialaspekte auf die elektrochemischen Eigenschaften der entwickelten Kompositmaterialien stand im Vordergrund der Untersuchungen:

- Komplexität der hierarchischen Struktur
- Konnektivität der Einzelkomponenten innerhalb der Elektrode
- Effekt der chemischen Oberflächenfunktionalisierung

Die Untersuchung der einzelnen Aspekte wurde an ausgewählten Materialien durchgeführt. Dabei kamen verschiedene Zyklierprotokolle zum Einsatz, die teilweise speziell auf das zu untersuchende Material zugeschnitten waren.

Komplexität der hierarchischen Struktur

Der Einfluss der Komplexität der hierarchischen Struktur auf die elektrochemischen Eigenschaften wurde an C/Si-Kompositen mit ähnlichem Si-Gehalt (ca. 20 Gew.%) auf Basis von Kohlenstofffasern, MW-CNT, unmodifizierten und mit MW-CNT bzw. CNF hierarchisch modifizierten Kohlenstofffasergelegen untersucht.

Es zeigte sich, dass die massenspezifische irreversible Kapazität des ersten Zyklus in erster Linie von der spezifischen Oberfläche der Gesamtheit aller elektrochemisch aktiven Substanzen (incl. Leitruf) abhängt und mit steigender Oberfläche stark zunimmt. Bezogen auf die BET-Oberfläche sinkt die irreversible Kapazität mit steigender Oberfläche der Aktivmaterialien allerdings überproportional stark. Dies wird als Hinweis aufgefasst, dass hochoberflächige Aktivmaterialien nach dem ersten Zyklus eine dünnere SEI aufweisen als Aktivmaterialien mit geringer Oberfläche.

Die irreversible Kapazität der Folgezyklen hängt einerseits von der Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche ab, andererseits von der Konnektivität zwischen Kohlenstoffsubstrat und Silicium, die maßgeblich von deren Phasengrenzfläche bestimmt wird. Anhand der von GAUTHIER *et al.* [29] vorgeschlagenen Methode zur Auswertung der kumulierten relativen irreversiblen Kapazität (*CRIC*) zeigte sich, dass bei C/Si-Kompositen geringer spezifischer Oberfläche, allen voran Si-beschichteten Kohlenstofffasern, der Kapazitätsverlust während des Zyklierens in erster Linie durch Dekontaktierung des Siliciums verursacht wird. Dieser Zusammenhang wird auf die eingeschränkte Phasengrenzfläche zwischen Silicium und Kohlenstoff zurückgeführt, die mit einer in Relation zum Si-Gehalt geringen Anbindung des Siliciums an das Kohlenstoffsubstrat einhergeht. C/Si-Komposite mit hoher spezifischer Oberfläche wie insbesondere MW-CNT/Si-Komposite weisen hingegen bei vergleichbarem Si-Gehalt eine größere Phasengrenzfläche und somit eine bessere Konnektivität zwischen Silicium und Kohlenstoff auf. Bei diesen Materialien tritt der irreversible Kapazitätsverlust im Laufe der Zyklierung vor allem durch *SEI*-Wachstum auf.

Konnektivität der Einzelkomponenten

Inwiefern die Konnektivität der Einzelkomponenten die Funktionalität einer C/Si-Elektrode beeinflusst, wurde untersucht, indem selbsttragende C/Si-Komposite zerkleinert wurden, um die Ausdehnung ihrer interpenetrierenden Netzwerkstruktur lokal auf Bruchstücke zu begrenzen. Daraus hergestellte binderbasierte Elektroden wurden einerseits mit selbsttragenden Elektroden verglichen, deren interpenetrierendes Netzwerk die komplette Elektrode umfasst, andererseits mit binderbasierten Elektroden, bei denen Silicium und Kohlenstoff als Einzelbestandteile eingebracht wurden. Zur Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften kamen zwei verschiedene Zyklierprotokolle zum Einsatz. Die Zyklierung erfolgte einerseits galvanostatisch mit C-Raten-Steigerung (18,6 - 372 mA/g) unter Ausnutzung eines weiten Potentialbereichs (5 mV - 2 V), andererseits mit Teillithiierung im *cccv*-Verfahren und eingeschränktem Potentialbereich (80 mV - 1,5 V).

Es stellte sich heraus, dass erwartungsgemäß eine eingeschränkte Lithiierung die Zyklenstabilität erhöht. Dieser Effekt war bei selbsttragenden Elektroden am stärksten ausgeprägt. Bei nahezu vollständiger Lithiierung lieferten selbsttragende C/Si-Komposite in den ersten Zyklen eine fast doppelt so hohe Kapazität (ca. 1100 mAh/g C/Si-Komposit bei 372 mA/g) wie aus demselben Material hergestellte binderbasierte Elektroden. Darauf folgte allerdings ein sehr viel gravierenderer Rückgang der Kapazität. Es wird angenommen, dass die durchgängigere Konnektivität der Phasen eine bessere Ausnutzung der Speicherkapazität des Siliciums ermöglicht. Die damit verbundene stärkere Volumenausdehnung wird als Grund für eine schnellere Degradation des Elektrodenmaterials und den daraus resultierenden Kapazitätsverlust angesehen. Anhand von Post-mortem-Untersuchungen bestätigte sich eine stärkere Strukturveränderung der selbsttragenden Elektroden, die sich unter anderem in einem stärkeren Rückgang der Porosität im Vergleich zu den binderbasierten Elektroden äußerte.

Bei binderbasierten Elektroden, die eine Mischung aus kommerziellem nanoskaligem Siliciumpulver, Graphitflakes und Kohlenstofffasern als Aktivmaterialien enthielten, konnte bei Teillithiierung kaum Kapazität entnommen werden. Bei höherem Siliciumgehalt verschlechterte sich die Kapazitätsausnutzung. Die Gründe dafür werden im hohen Polarisationswiderstand gesehen, der darauf zurückgeführt wird, dass das Si-Pulver in stark oxidiertem Zustand vorlag (bis zu 67 Gew.% SiO₂).

Effekt der Oberflächenfunktionalisierung

Mithilfe der nasschemischen Oberflächenfunktionalisierung von Si-Pulver konnte die irreversible Kapazität im ersten Zyklus um bis zu 50% reduziert werden und der Kapazitätsrückgang im Laufe der Zyklierung verringert werden. Das einstufige Beschichtungsverfahren erwies sich dabei als effektiver als das zweistufige Verfahren.

Bewertung der untersuchten Elektroden- und Materialkonzepte

Aus den Ergebnissen dieser Arbeit kann geschlussfolgert werden, dass die selbsttragende hierarchische Elektrodenkonzeption der binderbasierten überlegen sein kann, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind:

- Die Basisstruktur muss inkompressibel genug sein, um eine Ausdehnung des Siliciums in die darin befindlichen Poren zu ermöglichen, ohne diese zu verschließen.
- Silicium soll mit bestmöglicher Konnektivität an die Kohlenstoffstrukturen im Inneren der Elektrode angebunden sein. Gleichzeitig sollen nach außen hin siliciumfreie Kohlenstoffele-

mente zur elektrischen Kontaktierung und zur mechanischen Lastaufnahme der Elektrode dienen.

- Die im Inneren der Basisstruktur befindlichen kleineren Kohlenstoffelemente müssen hinreichend flexibel sein, um die elektronische Kontaktierung bei Volumenausdehnung des Siliciums aufrechtzuerhalten.

Aus den genannten Anforderungen ergibt sich eine Elektrodenkonzeption, die auf einer porösen, starren Grundstruktur mit „beweglichen Gliedern“ basiert. Aus verfahrenstechnischer Sicht erscheint ein *Top-Down*-Ansatz, wie er im Rahmen dieser Arbeit verfolgt wurde, vielversprechender als ein *Bottom-Up*-Ansatz, um die geforderte mechanisch belastbare Gerüststruktur zur Verfügung zu stellen. Eine Herausforderung stellt die lokale Abscheidung von Kohlenstoffelementen und insbesondere Silicium im Inneren der Struktur dar.

Bei binderbasierten Elektroden besteht das grundsätzliche Problem, dass sich bei Volumenänderung des partikulären Aktivmaterials die im Binder dispergierten Bestandteile gegeneinander verschieben, womit die Gefahr eines Kontaktverlusts einhergeht. Daher können die Vorteile von oberflächenfunktionalisierten partikulären Aktivmaterialien erst dann voll zum Zuge kommen, wenn sie in Kombination mit Bindern eingesetzt werden, die kompressibel und gleichzeitig elastisch verformbar sind und dadurch die Volumenänderungen des Aktivmaterials ausgleichen, ohne die elektrische Kontaktierung zu zerstören.

Es wird postuliert, dass hierarchisch strukturierte partikuläre C/Si-Komposite, wie beispielsweise Si-beschichtete MW-CNT-Agglomerate, zu einer Verbesserung binderbasierter Elektroden beitragen können. Sie bieten eine hervorragende Konnektivität zwischen Silicium und Kohlenstoffsubstrat und verfügen über eine intrinsische, elektrisch perkolierende Netzwerkstruktur. Zudem bietet ihr Porenraum Platz für die Ausdehnung des Siliciums. Dadurch können derartige Strukturen dazu beitragen, die Verschiebung des Aktivmaterials zu verringern und elektrisch leitfähige Pfade innerhalb der Bindermatrix aufrechtzuerhalten.

Für eine Anwendung der Oberflächenfunktionalisierung auf hierarchisch strukturierte partikuläre und auch selbsttragende C/Si-Kompositmaterialien wird zudem das Potential gesehen, die Elektrodenfunktionalität zusätzlich zu steigern, indem der irreversible Verlust von Li-Ionen reduziert wird.

7. Summary

This thesis comprises an investigation regarding the influence of the three-dimensional structure of C/Si composite electrodes as well as surface properties of active materials and electrodes based on Si on their electrochemical properties. It is the aim of this work to draw conclusions about improving the usability of Si as anode material in lithium ion batteries. Therefore, C/Si composites were produced by chemical vapor deposition of silicon on commercially available particulate and self-supporting carbon substrates in order to investigate the relationship between composite structure and related physical and electrochemical properties.

Moreover, surface functionalization was investigated at nanoscale Si powder and self-made C/Si composites that were functionalized by wet-chemical methods. The idea behind these investigations was a targeted manipulation of interface properties of the electrode materials to improve charge transfer at the surface of the active material and reduce *SEI* formation in the electrochemical mode.

Physicochemical description of the composite materials

Carbon substrates

The development of C/Si composite materials is guided by hierarchical structure models. Particulate and self-supporting carbon materials were used as substrate materials that strongly differ in hierarchical structure and geometric extend. Next to PAN based carbon fibers (CF, Ø about 7.5 µm, L about 135 µm), about 1 mm large agglomerates of multiwall carbon nanotubes (MW-CNT, Ø about 5 - 20 nm, L > 1 µm) and self-supporting carbon fiber fabrics (CFF) based on PAN continuous fibers (Ø about 7.5 µm) and graphite flakes served as carbon substrates.

The complexity of the hierarchical structure of the self-supporting substrates was increased by adding MW-CNT and carbon nanofibers (CNF) with the purpose of increasing the surface for Si deposition. The hierarchical structure was modified by different processing approaches. The most appropriate approach to increase the specific surface of the self-supporting carbon material was mechanical deposition of MW-CNT by vacuum infiltration. In situ chemical vapor deposition of CNF on carbon fiber fabrics using an iron catalyst caused an improved connectivity of nanoscale carbon structures to the substrate. Investigations showed only a minor influence of additional carbon nanostructures on the through-plane conductivity as the percolating network of the base substrate dominates the electrical properties of the hierarchically modified carbon substrate.

C/Si composites

Coating of the carbon substrates with silicon was conducted by microwave plasma assisted CVD based on previous investigations. Particulate carbon substrates were coated by a fluidized bed process and self-supporting carbon substrates by a fixed bed process with Si. On the one hand, the aim of the CVD coating was to obtain as fine nanoscale silicon structures as possible to decrease mechanical stresses during electrochemical cycling. On the other hand, it was the idea to create an as good as possible contact of silicon to the substrate to guarantee the best possible electrical connectivity between substrate and active material. The focus of this work was to

7. Summary

study the influence of the substrate's hierarchical structure on morphology, surface properties, and electrochemical properties of the C/Si composites.

Silicon was deposited in the shape of thin layers, globular particles, or silicon nanowires (SiNW) depending on the coating parameters, in particular temperature and sample position in the microwave resonator. By increasing the surface of the substrate, one observes a trend to thinner layers or smaller Si particles, respectively, as expected. Taking the process conditions and substrate properties into account, mechanisms for the formation of characteristic structures were suggested based on investigations of the morphology, composition, texture, and distribution of crystallite sizes.

The BET surface of the C/Si composites is primarily influenced by the geometric dimensions and the surface morphology of its structural elements. This relation may be expressed by the surface/volume ratio. In contrast, as expected, the electrical through-plane conductivity decreased with increasing Si content. This relation increased the more the surface properties of the composite are dominated by silicon. An influence of hierarchically modified structures of self-supporting C/Si composites on the through-plane conductivity is not visible. The relation between composite structure and composition on the one and electrical conductivity on the other hand was shown based on a geometric model: volumetric resistance of silicon and phase connectivity at the carbon-silicon interface and within the silicon coating were taken into account.

Surface functionalization

The purpose of the surface functionalization was to create an “artificial *SEI*” using ex situ wet-chemical methods, i.e., applying the methods before introducing the materials into electrochemical cells, with the intention to improve charge transfer of electrons to the Li ions at the interface between active material and electrolyte. At the same time the aim was to passivate against decomposition of the electrolyte that would limit *SEI* formation in the cell and, therefore, reduce irreversible capacity loss.

The wet-chemical surface functionalization is one means to deposit carbon and lithium components at the surface of the active material. Using a two step process, carbon was deposited by pyrolysis of saccharose followed by deposition of a layer of lithium carbonate (Li_2CO_3). Theoretical calculations give layer thicknesses of the functional components of about 1 nm. In a one step process, lithium acrylate ($\text{C}_3\text{H}_3\text{LiO}_2$) was deposited on the silicon surface and pyrolyzed. The most important resulting components were carbon and lithium silicates (Li_2SiO_3 , $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$).

Evaluation of the electrochemical functionality

The electrochemical characterization of the thus obtained and functionalized composite materials was conducted in half cell configuration in a two electrode setup where metallic lithium served both as counter and reference electrode. Self-supporting C/Si composites were synthesized with a binder-free concept. The carbon substrate forms an electron and ion conducting interpenetrating network (IPN) with the pores filled by electrolyte. Thus, the composite material could be used as a self-supporting electrode without additional process steps. Particulate active materials were processed with carbon black and copper foil that serves as a current collector in order to achieve mechanical stability and electrical contact.

The focus of the investigations was on the influence of the following aspects on the electrochemical properties of the developed composite materials:

- complexity of the hierarchical structure

- connectivity of individual components within the electrode
- impact of the chemical surface functionalization

Each individual aspect was investigated with selected materials using different cycling protocols, where some of the cycling protocols were tailored to the material under investigation.

Complexity of the hierarchical structure

The influence of the complexity of the hierarchical structure on electrochemical properties was investigated with C/Si composites containing about 20 wt.% of Si based on carbon fibers, MW-CNT, carbon fiber fabrics hierarchically modified with MW-CNT and CNF, and carbon fiber fabrics as received.

One observes that the gravimetric irreversible capacity of the first cycle mostly depends on the specific surface of the total of all electrochemically active substances (including carbon black). It strongly increases with increasing surface. With reference to the BET surface area, the irreversible capacity decreases disproportionately with increasing surface area of the active materials. This result indicates that active materials with a high specific surface exhibit a thinner *SEI* after the first cycle than active materials with small specific surface.

The irreversible capacity of following cycles depends on the electrode-electrolyte interface on the one hand and connectivity between carbon substrates and silicon, which mostly depends on their phase boundaries, on the other hand. An analysis of the cumulated relative irreversible capacity (*CRIC*) based on the method of GAUTHIER *et al.* [29] reveals that the capacity loss during cycling of C/Si composites with small specific surface is mostly caused by disconnection, in particular if Si coated carbon fibers are used. The observed relation may be related to the limited phase boundary between silicon and carbon that comes along with a poor connection of silicon to the carbon substrate relative to the Si content. Compared to that, C/Si composites with high specific surface area as in particular MW-CNT/Si composites show a larger phase boundary if one considers a comparable Si content. Thus, they show a better connectivity between silicon and carbon. Such materials suffer from irreversible capacity loss during cycling mostly because of *SEI* growth.

Connectivity of individual components

The influence of the connectivity of individual components on the functionality of the C/Si electrode was investigated by chopping self-supported C/Si composites in order to limit the extent of their interpenetrating network structure to fractions of the material. First, the thus obtained binder-based electrodes were compared to self-supporting electrodes with interpenetrating networks throughout the electrode. Second, they were compared to binder-based electrodes where silicon and carbon were separate components. Their electrochemical properties were examined with two different cycling protocols. On the one hand, galvanostatic cycling was performed with increasing C-rates (18.6 - 372 mA/g) within a wide range of potentials (5 mV - 2 V). On the other hand, cycling was conducted with partial lithiation using a cccv procedure and a limited potential range (80 mV - 1.5 V).

The result was that limiting lithiation leads to an improvement of cycling stability with a most pronounced impact in case of self-supporting electrodes. Comparing self-supporting C/Si composites to binder-based electrodes from the same material, one observes that within the first cycles self-supporting C/Si composites show an almost two times higher capacity (about 1100 mAh/g of C/Si composite at 372 mA/g) at almost complete lithiation. One may expect that a more continuous connectivity of phases facilitates utilization of the storage capacity of silicon. The resulting increase in volume extension may be the reason for a faster degradation of the electrode material and capacity loss. Post mortem analysis confirms that self-supporting electrodes show

7. Summary

stronger structural changes resulting in a stronger decrease of porosity compared to binder-based electrodes.

At partial lithiation of binder-based electrodes, that contain a mixture of commercially available nanoscale silicon powder, graphite flakes, and carbon fibers as active material, extracting charge was hardly possible. By increasing the silicon content, the degree of capacity exploitation deteriorates. The reason for this behavior is a high polarization resistance that is caused by strongly oxidized Si powder (up to 67 wt.% of SiO_2).

Impact of surface functionalization

Using wet-chemical surface functionalization of Si powder, the irreversible capacity in the first cycle was reduced by 50 % and one observes lower capacity loss during cycling. The one step process proved to be more efficient than the two step process.

Assessment of the investigated electrode and material concepts

The conclusion of this thesis is that self-supporting hierarchical electrode concepts may be superior to binder-based concepts if the following conditions are fulfilled:

- The base structure is sufficiently incompressible to allow for extension of silicon into the pores of the structure without closing them.
- The connectivity between silicon and the carbon structure inside the electrode shall be as good as possible. At the same time carbon elements that are free from silicon shall guarantee electrical connection and mechanical load bearing.
- Carbon elements in the inside of the base structure need to be sufficiently flexible to maintain electrical connections at volume extension of silicon.

Based on these requirements, one may conclude an electrode concept with a porous and stiff base structure and flexible elements. In order to guarantee for a mechanically reliable base structure a top-down approach as conducted in this thesis appears to be more promising from a process engineering point of view than a bottom-up approach. One major challenge is the need for local deposition of carbon elements and most importantly silicon into the inside of the structure.

One fundamental problem with binder-based electrodes are relative movements of the particulate active material at volume extension that may cause disconnection. That is why the advantages of surface functionalized particulate active materials only fully come into play if they are combined with binders that may be distorted in a compressible and elastic way at the same time to be able to compensate for volume changes of the active material without destroying the electrical connections.

This thesis postulates that hierarchically structured particulate C/Si composites as for example Si coated MW-CNT agglomerates may improve binder-based electrodes. They provide an outstanding connectivity between silicon and the carbon substrate and show an intrinsic electrically percolating network structure. Moreover, pores of the material offer space for silicon extension. That is why the presented structures may contribute to reduce relative movements of the material to sustain electrically conductive paths within the binder matrix.

Applying surface functionalization to hierarchically structured particulate as well as self-supported C/Si composite materials show a promising potential to further improve the functionality of the electrode by reducing the irreversible loss of lithium ions.

A. Ergänzende Daten und Berechnungen

A.1. Geräteliste

Tabelle A.1.: Liste der eingesetzten Geräte und Software

Bezeichnung	Hersteller	Modell, Details
Batterietestgerät	BaSyTec	CTS LAB, +- 6V, +-3A
EDX-Detektor	Oxford Instruments	Software: INCA, s. Tabelle 3.4
Muffelofen	Nabertherm	N 41/H
Feinwaage	Kern	870, Anzeigegenauigkeit: 0,0001g ABJ 220-4M, Anzeigegenauigkeit: 0,0001g
Oberflächen- analysator (Physisorption)	Micromeritics	ASAP 2010 Gemini 2375
Handschuhbox	Jacomex	P(Box), Ar-Atmosphäre, mit Reinigungseinheit und Gaszirkulation zur kontinuierlichen Entfernung von Feuchtigkeit und Sauerstoff
Messeinheit zur Bestimmung der Durchtrittsleitfähigkeit	Agilent	Präzisions-LCR-Meter E4980A, mit 4-Leiter-Messbrücke für selbsttragende Proben (Eigenbau LSWV)
	Solartron	Potentiostat 1285, mit Messanordnung für Pulverschüttungen (Eigenbau LSWV)
Kammerofen mit Al ₂ O ₃ -Auskleidung	Eigenbau LSWV	mit Hybridheizung (Mikrowellen und resistiv)
Kammerofen mit Graphitauskleidung	Eigenbau LSWV	mit Hybridheizung (Mikrowellen und resistiv)
Kryostat	Lauda	Ecoline RE 110
	VWR	1150S
Magnetron	Muegge	Mikrowellenfrequenz: 2,45 ± 0,5 GHz, Mikrowellenleistung: 400 - 2500 W
Mikrowellenresonator	Eigenbau LSWV	Monomodenreaktor mit TM ₀₁₀ -Mode Multimodenreaktor
Potentiostat	Zahner elektrik	IM6e, Software THALES 4.14 USB
Pyrometer	Keller	PZ20 AF1, Temperaturbereich: 200 - 2000 °C
Ultraschallbad	BANDELIN electronic	Sonorex Super RK 106, HF-Leistung: 120/240W, HF-Frequenz: 35 kHz
Ultraschallsonotrode	Branson	Sonifier W-450D mit Mikrospritze
Universalschrank	Memmert	UFE 400, programmierbare Temperatursteuerung, regelbare Ventilation
Rasterelektronen-mikroskop	Jeol	JSM-840A, s. Tabelle 3.4
	Zeiss	LEO 1530, s. Tabelle 3.4

A. Ergänzende Daten und Berechnungen

Rohröfen	Thermolyne	F 21100, vertikale Anordnung, Quarzglasrohr
	Thermal Technology	Typ T. H., horizontale Anordnung, dicht gesintertes Al ₂ O ₃ -Rohr
	Carbolite	HST 12 / 400, horizontale Anordnung, aufklappbar, Quarzglasrohr
Röntgendiffraktometer	Philips	X'Pert MPD PW 3040, s. Tabelle 3.4
Walzenstuhl	Netzsch	272.50, Mod.60

A.2. Hierarchische Modifikation von Kohlenstoffsubstraten

A.2.1. Vakuuminfiltration von MW-CNT

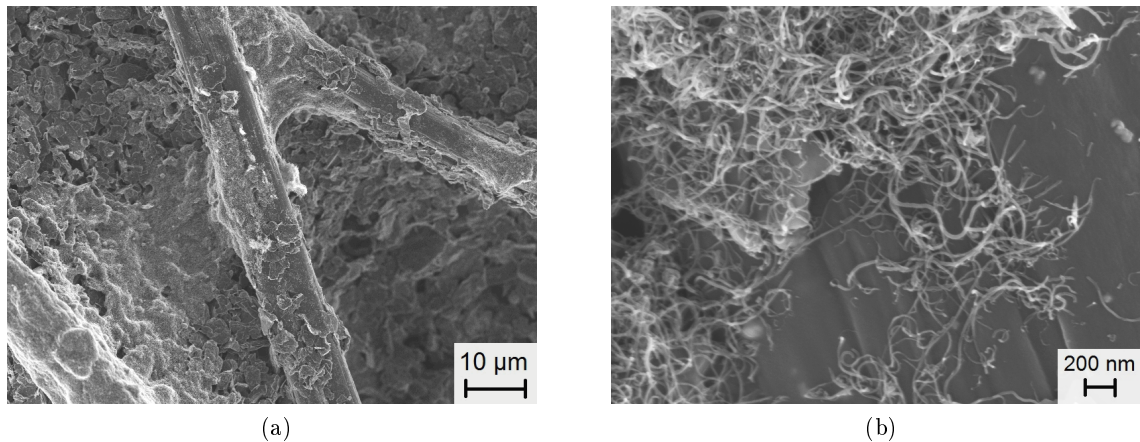


Abbildung A.1.: Unterseite eines mit ca. 3 Gew.% MW-CNT vakuuminfiltrierten Kohlenstofffasergeleges

A.2.2. Katalytische Abscheidung von Kohlenstoffnanofasern

Abbildung A.2 und Abbildung A.3 zeigen REM-Aufnahmen einer Probe, die hergestellt wurde, indem Kohlenstoffnanofasern mittels thermischer CVD *in situ* auf einem mit Fe-Katalysator versehenen Kohlenstofffasergelege (CFF_Fe R1) abgeschieden wurden. Die roten Pfeile in Abbildung A.2 kennzeichnen Stellen, an denen Kohlenstoffnanofaseransätze aus Katalysatorpartikeln hervorgehen.

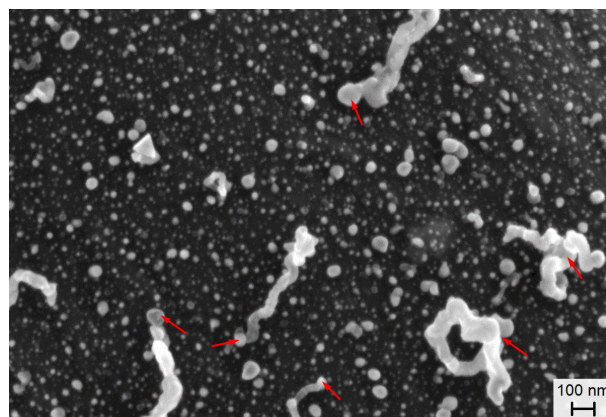


Abbildung A.2.: REM-Aufnahme eines mit Fe-Katalysator versehenen Kohlenstofffasergeleges (CFF_Fe R1), auf dem Kohlenstoffnanofasern mittels thermischer CVD bei 700 °C, 29 Vol.% Ethenkonzentration, 8,6 cm³/s Gesamtvolumenstrom für 30 min abgeschieden wurden. Die erzielte Beladung beträgt 0,5 Gew.%.

Tabelle A.2.: Übersicht der Parameterstudie zur Abscheidung von Kohlenstoffnanofasern auf mit Fe-Katalysator imprägniertem Kohlenstofffasergelege mittels thermischer CVD

Substrat	A_{Probe} (cm ²)	A_{Rohr} (cm ²)	\dot{V} (cm ³ /s)	v_{Rohr} (cm/s)	$A_{Probe} \cdot v$ (cm ³ /s)	C_2H_4 (Vol.%)	T (°C)	t (h)	Δm (Gew.%)	$\dot{\Delta m}$ (Gew.%/h)	Y_C (%)
CFF_Fe R1	9,1	9,6	8,6	0,9	8,1	29	700	0,5	0,5	1,0	0,01
CFF_Fe R1	9,1	9,6	7,4	0,8	6,9	17	700	0,5	1,3	2,6	0,04
CFF_Fe R2	12,6	78,5	61,0	0,8	9,8	3,5	700	1	2,0	2,0	0,21
CFF_Fe R2	12,6	78,5	62,6	0,8	10,0	6	700	1	2,5	2,5	0,15
CFF_Fe R2	12,6	78,5	122,3	1,6	19,6	3,5	700	1	3,1	3,1	0,16
CFF_Fe R2	12,6	78,5	122,3	1,6	19,6	3,5	700	2	4,6	2,3	0,13
CFF_Fe R2	12,6	78,5	61,0	0,8	9,8	3,5	700	2	5,5	2,8	0,31
CFF_Fe R2	12,6	78,5	62,6	0,8	10,0	6	700	2	5,5	2,7	0,17
CFF_Fe K	78,5	78,5	61,0	0,8	61,0	3,5	700	2	8,7	4,4	0,49
CFF_Fe K	78,5	78,5	61,0	0,8	61,0	3,5	700	2	5,4	2,7	0,31
CFF_Fe K	78,5	78,5	61,0	0,8	61,0	3,5	700	2	6,1	3,1	0,28

CFF_Fe R1: Kohlenstofffasergelege mit Fe-Katalysator, wärmebehandelt im Röhrenofen, Charge 1

CFF_Fe R2: Kohlenstofffasergelege mit Fe-Katalysator, wärmebehandelt im Röhrenofen, Charge 2

CFF_Fe K: Kohlenstofffasergelege mit Fe-Katalysator, wärmebehandelt im Kammerofen

A_{Probe} : geometrische Probenquerschnittsfläche

A_{Rohr} : Querschnittsfläche des Reaktorrohrs

\dot{V} : Gesamtvolumenstrom aller Gase

v_{Rohr} : nominelle Strömungsgeschwindigkeit im leer Reaktorrohr

$A_{Probe} \cdot v$: anteiliger Volumenstrom, der die Probe durchströmt

C_2H_4 : Volumenkonzentration des Precursorgases Ethen

T : Prozesstemperatur

t : Prozesszeit

Δm : Beladung, Massenzunahme bezogen auf Masse der beschichteten Probe

$\dot{\Delta m}$: Abscheiderate bezogen auf die Massenzunahme der Probe

Y_C : Ausbeute, Δm bezogen auf die Masse an Kohlenstoff im Precursoranteil von $A_{Probe} \cdot v$

Die rot markierten Stellen in Abbildung A.3 zeigen an derselben Probe Beispiele von Nanofaserspitzen, die im Rückstreuелеktronenbild hell erscheinen. Der Materialkontrast lässt auf eine erhöhte Fe-Konzentration in diesen Bereichen schließen. Daraus lässt sich ableiten, dass das Nanofaserwachstum vermutlich über einen *tip growth mechanism* abläuft.

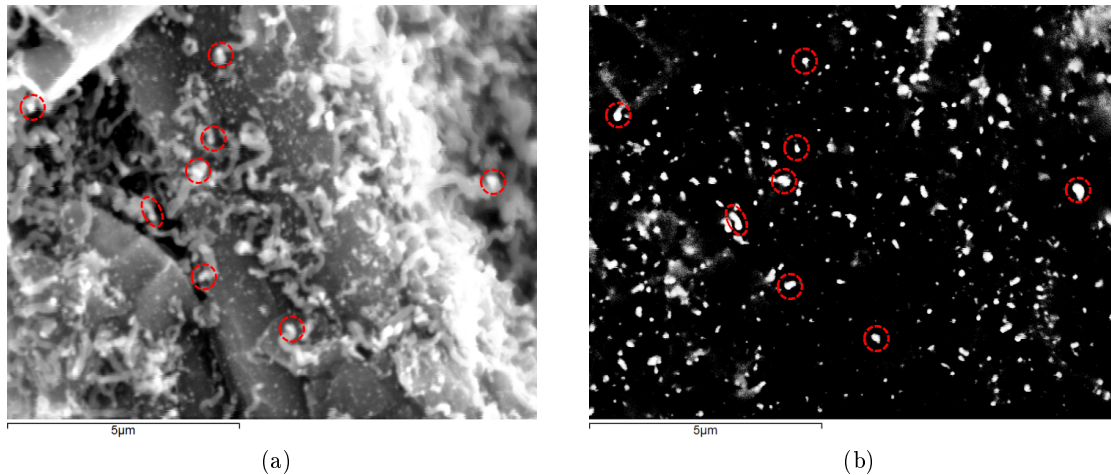


Abbildung A.3.: REM-Aufnahmen eines Kohlenstofffasergeleges, auf dem mittels thermischer CVD mithilfe von Fe-Katalysator Kohlenstoffnanofasern abgeschieden wurden: Sekundärelektronenaufnahme (a), Rückstreuelektronenaufnahme (b)

A.3. Herstellung und Analyse von C/Si-Kompositen

A.3.1. Probenpositionierung im Mikrowellenreaktor

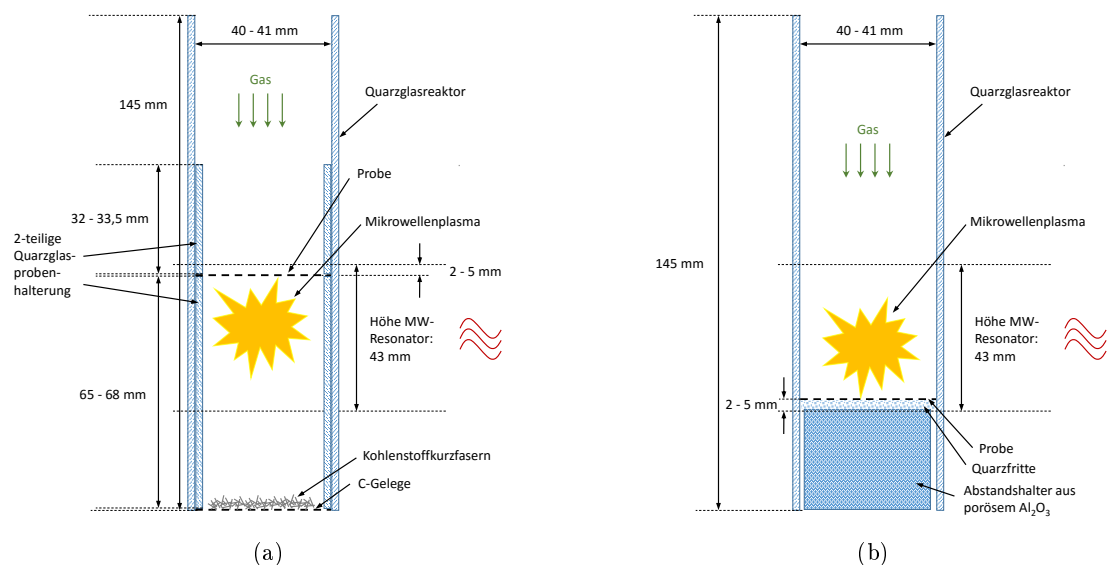


Abbildung A.4.: Prinzipskizze der Probenpositionierung im Monomodenmikrowellenreaktor bei der Beschichtung mit Silicium mittels PE-CVD im Festbettbetrieb: Probe am oberen Ende des Mikrowellenapplikators (a), Probe am unteren Ende des Mikrowellenapplikators (b)

Wenn die Probe am oberen Ende des Mikrowellenapplikators positioniert wurde, wurde sie z. T. noch mit einem unmodifizierten Kohlenstofffasergelege als Filter von oben bedeckt, um die Abscheidung von Partikeln aus homogener Zersetzung in der Gasphase auf der Probe zu reduzieren.

A.3.2. REM-Aufnahmen

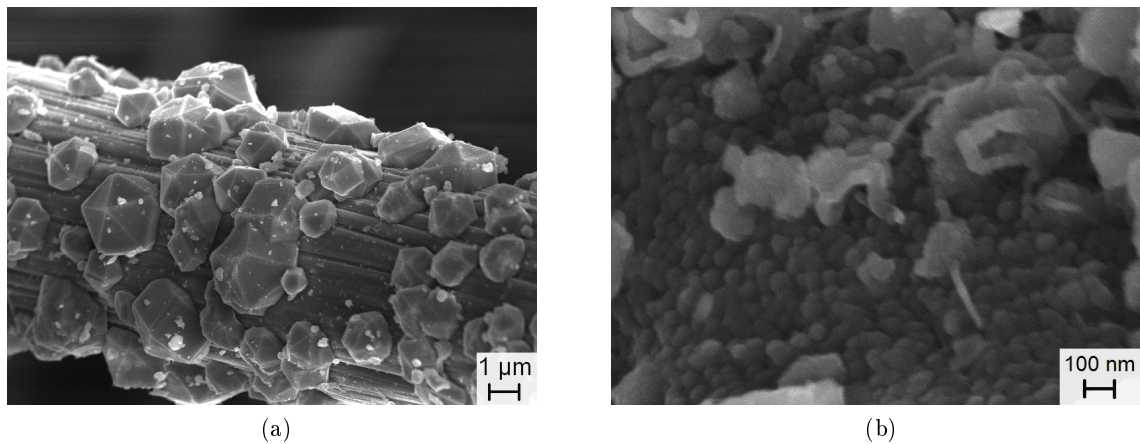


Abbildung A.5.: REM-Aufnahmen von CF + 18% Si: Faser mit Abscheidungen im Größenbereich von ca. 1 µm, bei denen es sich vermutlich um Einkristalle handelt (a), Faseroberfläche mit inselartiger Partikelstruktur < 100 nm (b)

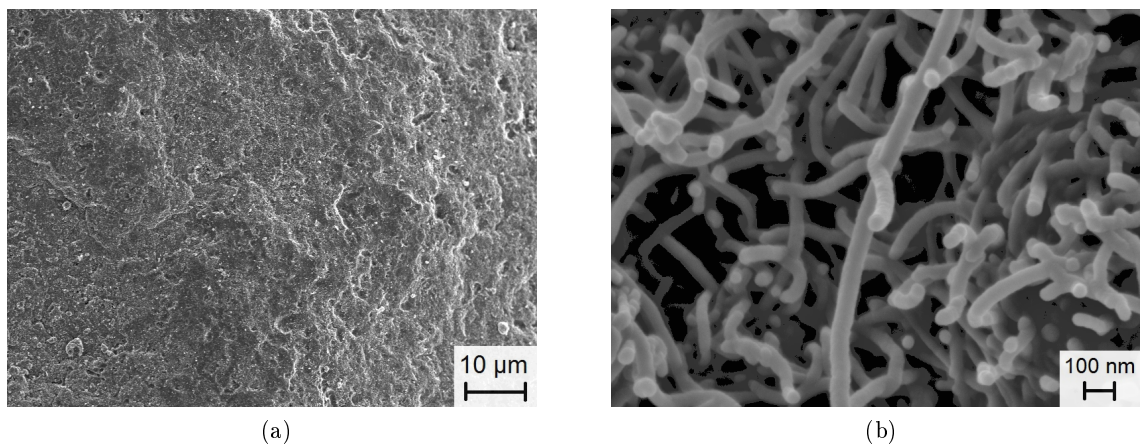


Abbildung A.6.: REM-Aufnahmen von MW-CNT + 36% Si, hergestellt bei 900 W und einer mittleren Feststofftemperatur von 640 °C: äußere Agglomeratoberfläche ohne grobe Si-Kristalle (a), MW-CNT im Inneren der Agglomerate, die von einer gleichmäßigen, dünnen Si-Schicht umgeben sind; zusätzliche globulare Strukturen treten nicht auf (b)

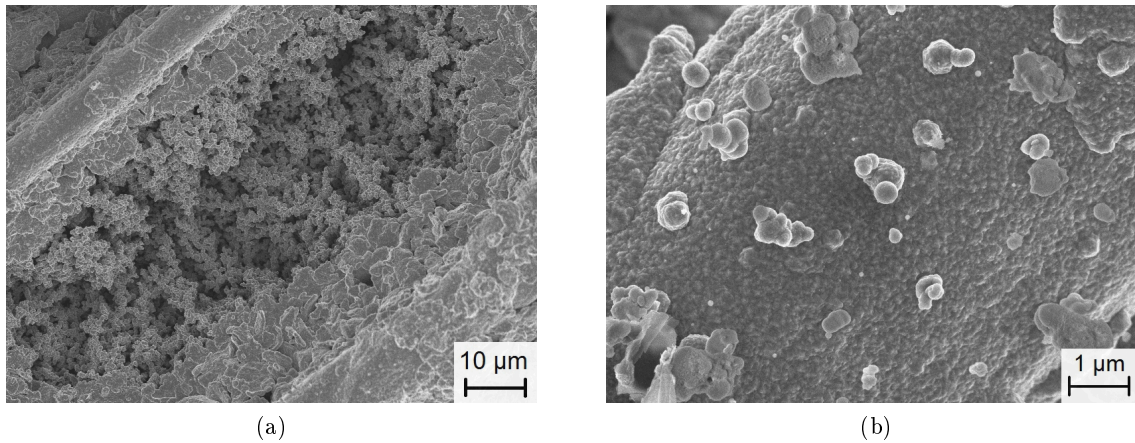


Abbildung A.7.: REM-Aufnahmen der Probenunterseite von CFF + 21% Si: Kohlenstofffasern und Graphitflakes sind überwiegend von einer dichten, facettierten Si-Schicht bedeckt. Stellenweise sind globuläre Partikel einer Größe von 400 - 700 nm zu erkennen.

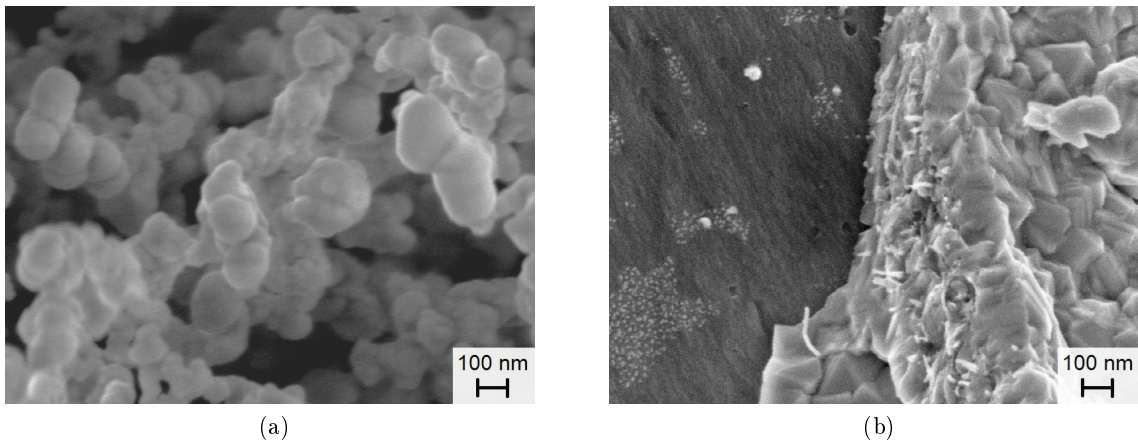


Abbildung A.8.: REM-Aufnahmen von CFF_MW-CNT mit ca. 24 Gew.% Si: Netzwerk von globulären Si-Partikeln < 100 nm, die keine Facettierung aufweisen, auf der Oberseite einer Probe mit 3,2 Gew.% MW-CNT (a), teilweise abgelöste Schicht aus mit großen Si-Kristallen bedeckten MW-CNT einer Probe mit 0,5 Gew.% MW-CNT (b)

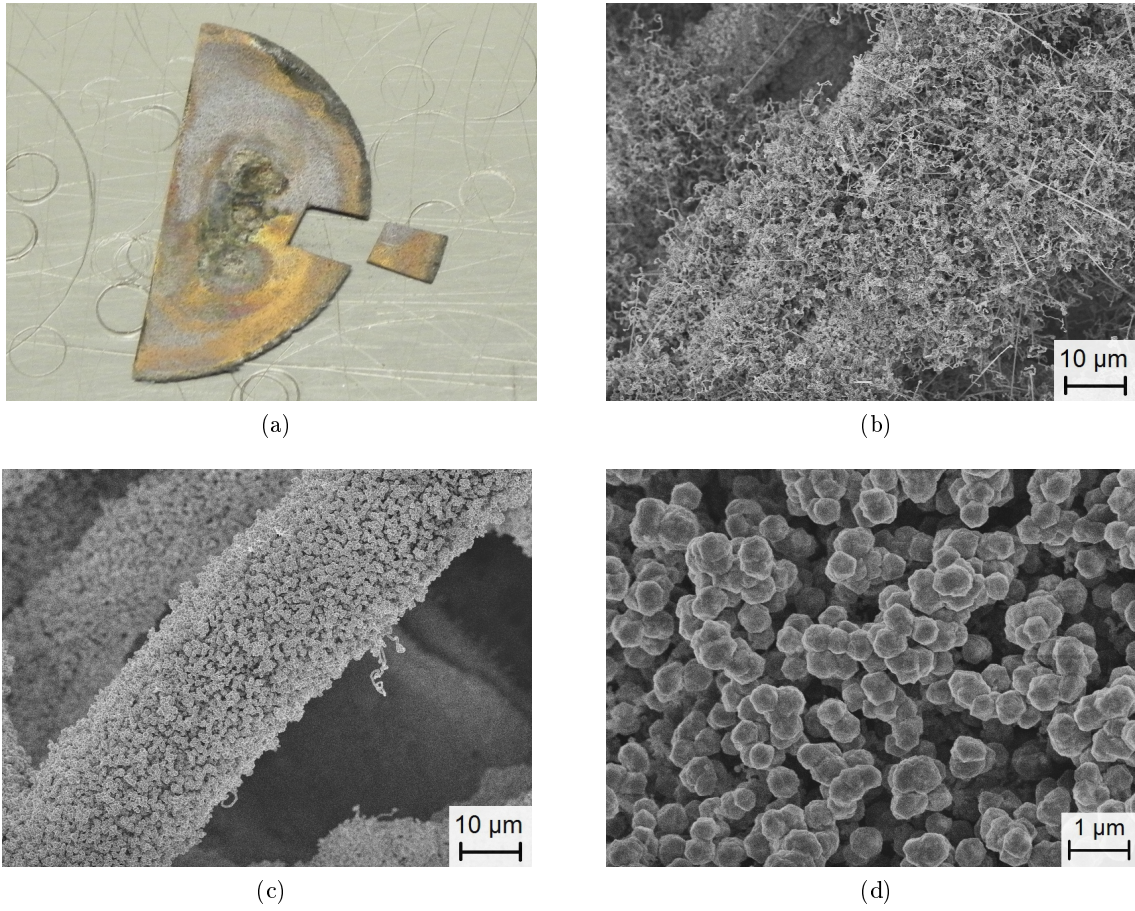


Abbildung A.9.: Aufnahmen der plasmazugewandten Seite von CFF_CNF + 20% Si: a) Foto der Probe, die Plasmaschäden und eine inhomogene Farbgebung aufweist. Der Durchmesser des Halbkreises beträgt 4 cm. b) REM-Aufnahme des gelb-braunen Bereichs, Nanowires mit Längen $> 10 \mu\text{m}$ sind erkennbar; c) und d) REM-Aufnahmen aus dem blauen Bereich, die überwiegend globulare Strukturen zeigen.

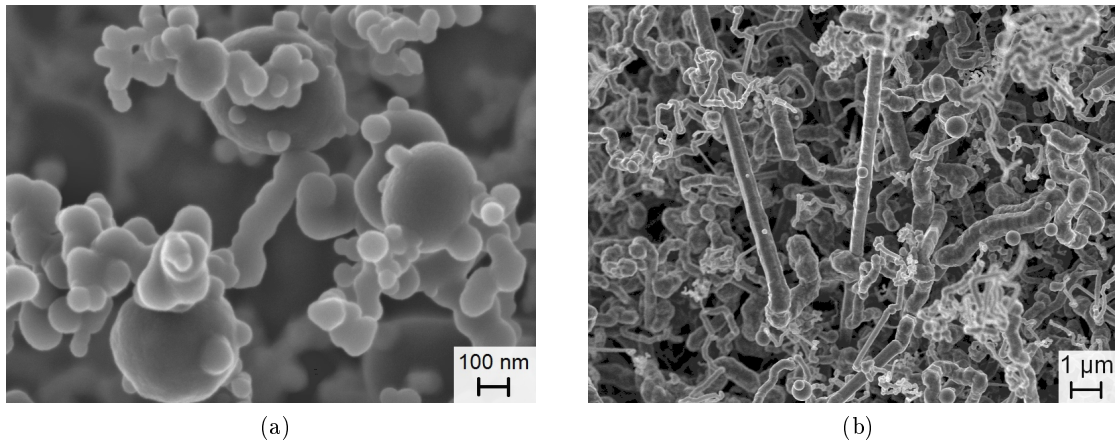


Abbildung A.10.: REM-Aufnahmen der plasmazugewandten Seite von CFF_Fe + 5,5% Si, Beschichtung bei 250 - 400 W MW-Leistung, Pyrometertemperatur ca. 430 - 490 °C, Beschichtungsdauer 5 min, Probenposition oberhalb der Plasmazone

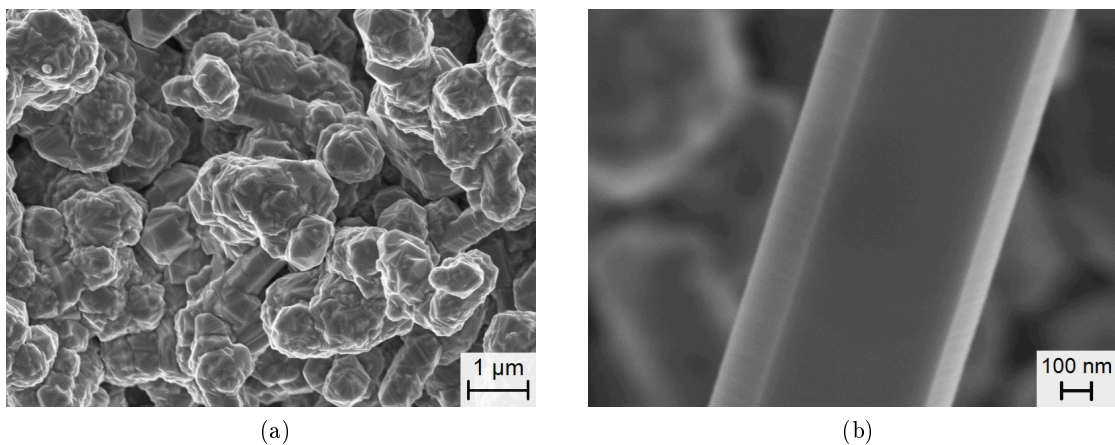


Abbildung A.11.: REM-Aufnahmen der plasmazugewandten Seite von CFF + 54% Si, Beschichtung bei 380 - 1450 W MW-Leistung, Pyrometertemperatur ca. 700 - 1200 °C, Beschichtungsdauer 10 min, Probenposition oberhalb der Plasmazone

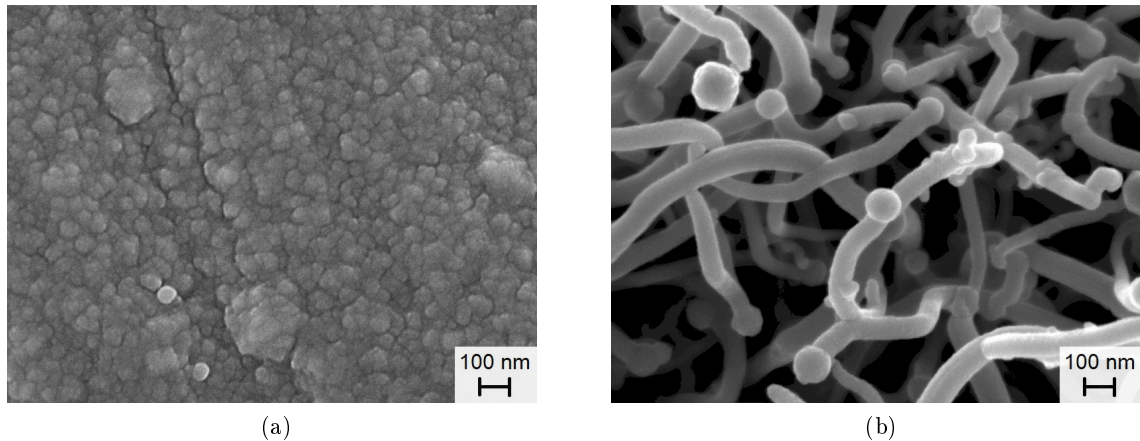


Abbildung A.12.: REM-Aufnahmen der plazmazugewandten Seite von CFF + 7% Si, Beschichtung bei 330 - 400 W MW-Leistung, Pyrometertemperatur ca. 500 - 600 °C, Beschichtungsdauer 5 min, Probenposition oberhalb der Plasmazone

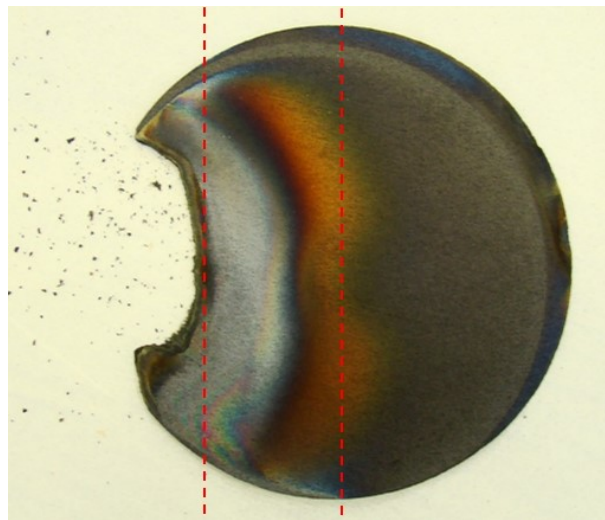


Abbildung A.13.: Foto des mittels mikrowellengestützter PE-CVD im Multimodenreaktor hergestellten CFF/Si-Komposits, das zur Untersuchung des Einflusses der Konnektivität der Einzelkomponenten innerhalb der Elektrode auf deren elektrochemische Eigenschaften (s. 4.4.2) eingesetzt wurde. Der Probendurchmesser beträgt 10 mm. Die Inhomogenität der Si-Beschichtung ist anhand der unterschiedlich farbigen Bereiche zu erkennen. Der fehlende Bereich auf der linken Seite ist auf einen Plasmaschaden zurückzuführen. Die roten, gestrichelten Linien markieren die Schnittkanten des Probenbereichs, der zu Bruchstücken zerkleinert wurde. Selbsttragende Elektroden wurden aus den farbigen Zonen außerhalb des markierten Bereichs entnommen.

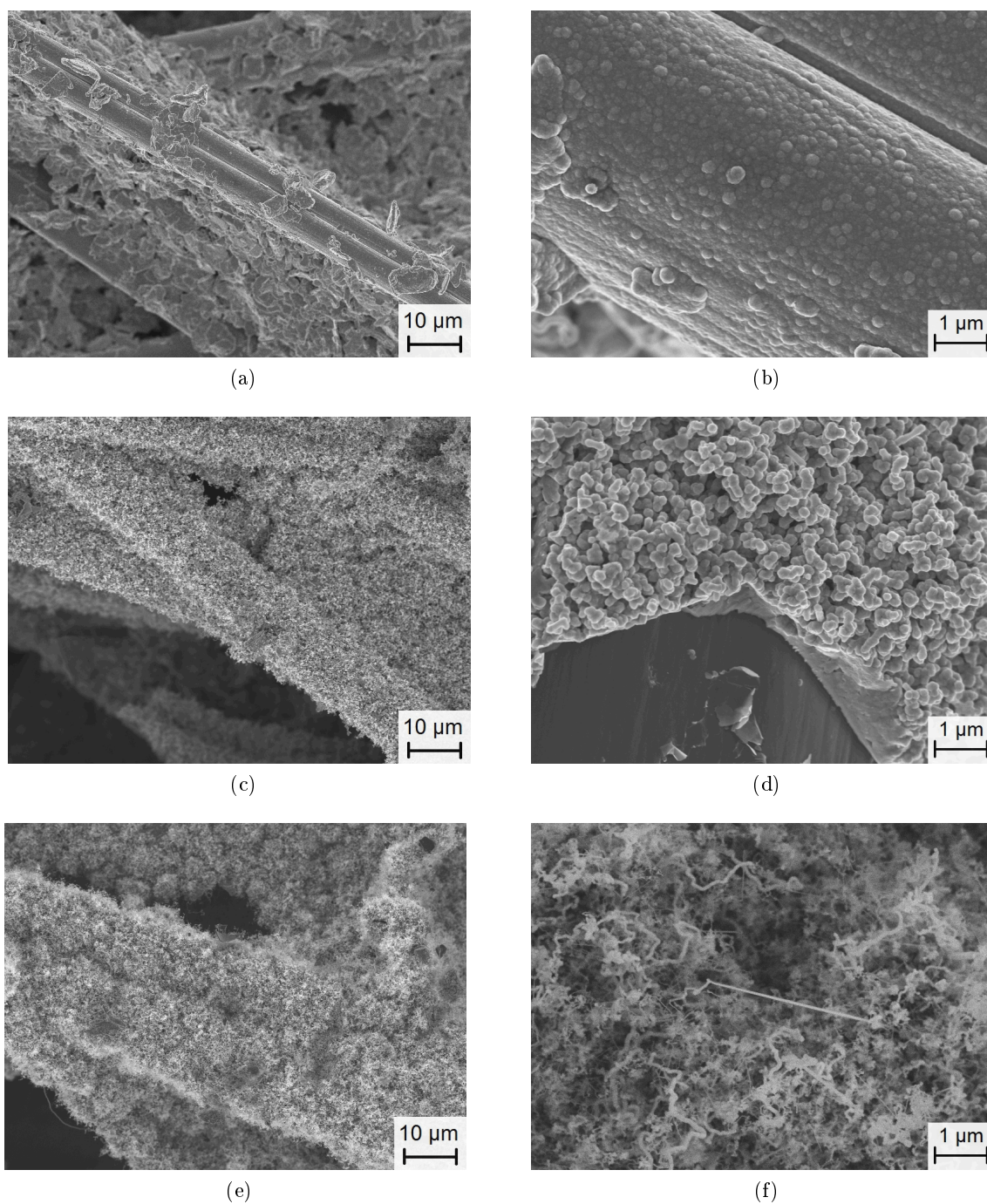


Abbildung A.14.: REM-Aufnahmen aus verschiedenen Bereichen des in A.13 dargestellten CFF/Si-Komposits, das mittels mikrowellengestützter PE-CVD im Multimodenreaktor hergestellt wurde und bei den in 4.4.2 beschriebenen elektrochemischen Untersuchungen als Aktivmaterial eingesetzt wurde.

A.3.3. Bestimmung der Primärkristallitgröße

Die Bestimmung der Primärkristallitgröße der synthetisierten C/Si-Komposite und des verwendeten kommerziellen Siliciumpulvers (vgl. 3.1.1) erfolgte durch Auftragung der XRD-Daten in Form von Williamson-Hall-Plots mithilfe der Software X'Pert High Score Plus (Version 4.1) von PANalytical wie in der Online-Hilfe [97] beschrieben. Als Linienprofilstandard für den Profilit der untersuchten Daten wurde das gefittete Linienprofil des Korund-Standards *NIST SRM 1976b*¹ [98] verwendet. Abbildung A.15 zeigt exemplarisch Williamson-Hall-Plots der Siliciumreflexe von CFF + 21% Si.

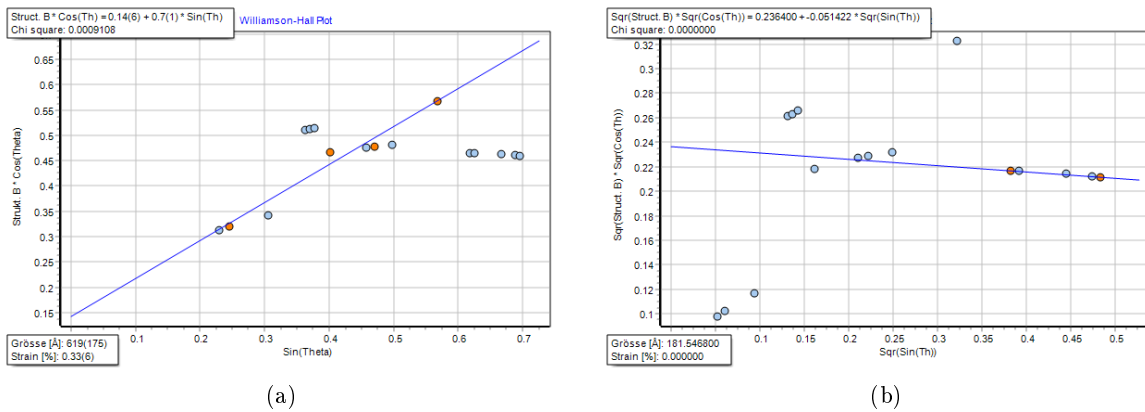


Abbildung A.15.: Williamson-Hall-Plots von CFF + 21% Si. Die orange markierten Punkte kennzeichnen jeweils die Werte, die zu den Si-Reflexen der (111)-, (220)-, (311)- und (400)-Ebenen (a) bzw. zu den Si-Reflexen der (331)- und (422)-Ebenen gehören (b).

Neben den Primärkristallitgrößen (PKG) können auch Gitterverspannungen (ϵ) mithilfe der Williamson-Hall-Auftragung ermittelt werden, da beide Größen zu einer Peakverbreiterung beitragen können. Der linearen Auftragung (vgl. Abbildung A.15 a) liegt die Annahme zugrunde, dass kleine Primärkristallitgrößen die Hauptursache der Peakverbreiterung sind, während bei der quadratischen Auftragung (vgl. Abbildung A.15 b) Gitterverspannungen den dominierenden Effekt bei der Peakverbreiterung darstellen [97].

Zur Auswertung von PKG und ϵ wurden die XRD-Daten sowohl in Form linearer als auch quadratischer Williamson-Hall-Plots aufgetragen. Die Belastbarkeit der berechneten Werte wurde dabei jeweils anhand der Qualität der Ausgleichsgeraden bewertet. Tabelle A.3 zeigt eine Übersicht der Werte, deren Plots die geringsten Abweichungen zwischen Ausgleichsgerade und Messpunkten aufzeigten.

¹ *NIST: National Institute of Standards & Technology, SRM: Standard Reference Material*[®]

Der Standard wurde freundlicherweise vom Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik der Universität Bayreuth zur Verfügung gestellt.

Tabelle A.3.: Mittels Williamson-Hall-Auftragung ermittelte Primärkristallitgrößen (PKG) und Gitterverzerrungen (ϵ) der Siliciumbeschichtung von C/Si-Kompositen und des verwendeten kommerziellen nanoskaligen Si-Pulvers

Probe	PKG 1 (nm)	ϵ 1 (%)	PKG 2 (nm)	ϵ 2 (%)
kommerzielles nanoskaliges Si-Pulver	41-47	$\leq 0,07$	37-38	≤ 0
CF + 18% Si	33-39	0,1-0,2	25-26	$< 0,04$
MW-CNT + 20% Si	31-35	0,07-0,17	15-21	0
CFF + 21% Si ⁽¹⁾	35-62	0,33-0,4	12-18	0
CFF_MW-CNT + 24 % Si ⁽¹⁾	25-29	0,12-0,24	13-15	≤ 0
CFF_CNF + 20% Si ⁽²⁾	21-27	0,13-0,3	7-17	$\leq 0,06$
CFF_Fe + 48 % Si ⁽²⁾	25-31	0,17-0,3	11-14	≤ 0
CFF + 54% Si ⁽²⁾	32-53	0,19-0,3	-	-

Die Probe befand sich bei der Si-Abscheidung ⁽¹⁾unterhalb bzw. ⁽²⁾ oberhalb der Plasmazone.

A.3.4. Bestimmung der Texturkoeffizienten

Zur Untersuchung der kristallographischen Textur des Siliciums wurden aus den XRD-Daten gemäß SPIESS *et al.* [99, S. 468-470] die Texturkoeffizienten TC nach folgender Formel bestimmt:

$$TC(hkl) = \frac{\frac{I(hkl)}{I^0(hkl)}}{\frac{1}{k} \sum_{i=1}^k \frac{I_i(hkl)_i}{I_i^0(hkl)_i}} \quad (\text{A.1})$$

Dabei stehen $I(hkl)$ für die gemessene Intensität der Netzebene (hkl), $I^0(hkl)$ für die relative Intensität der Netzebene (hkl) gemäß der Silicium-Referenzkarte *PDF* 00-027-1402 und k für die Anzahl der gemessenen Peaks. Die Aufbereitung der Rohdaten erfolgte mittels X'Pert HighScore Plus [89], Version 4.1, in folgenden Schritten:

1. Glättung der Daten (Glättalgorithmus: Lernende Glättung)
2. Bestimmung des Untergrunds incl. Entfernung amorpher Anteile
3. Umrechnung von automatischer Divergenzblende (*automatic divergence slit, ADS*) in feststehende Divergenzblende (*fixed divergence slit, FDS*)
4. Entfernung von $K\alpha_2$

Die in A.1 eingesetzten Peakintensitäten $I(hkl)$ wurden aus den aufbereiteten Rohdaten mittels Microsoft Excel durch numerische Differenzierung ermittelt.

A.4. Oberflächenfunktionalisierung

A.4.1. REM-Aufnahmen und Diagramme

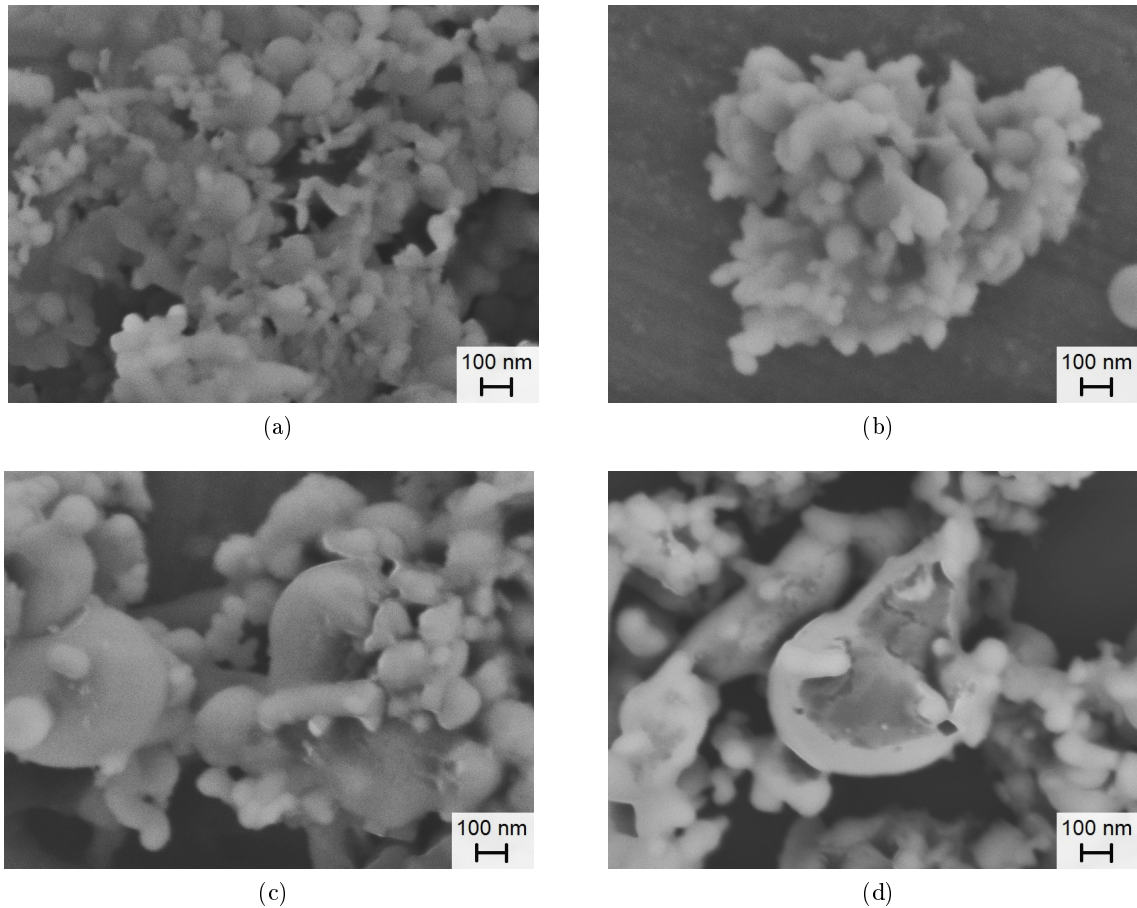


Abbildung A.16.: REM-Aufnahmen des verwendeten kommerziellen Si-Pulvers im Ausgangszustand (a), nach Beschichtung mit Kohlenstoff (b), mit Kohlenstoff und Li_2CO_3 (c), mit Li-Acrylat und anschließender Pyrolyse (d). Alle Proben wurden ohne Besputterung bei einem Arbeitsabstand von ca. 6 mm untersucht. Die Anregungsspannung betrug 3 kV.

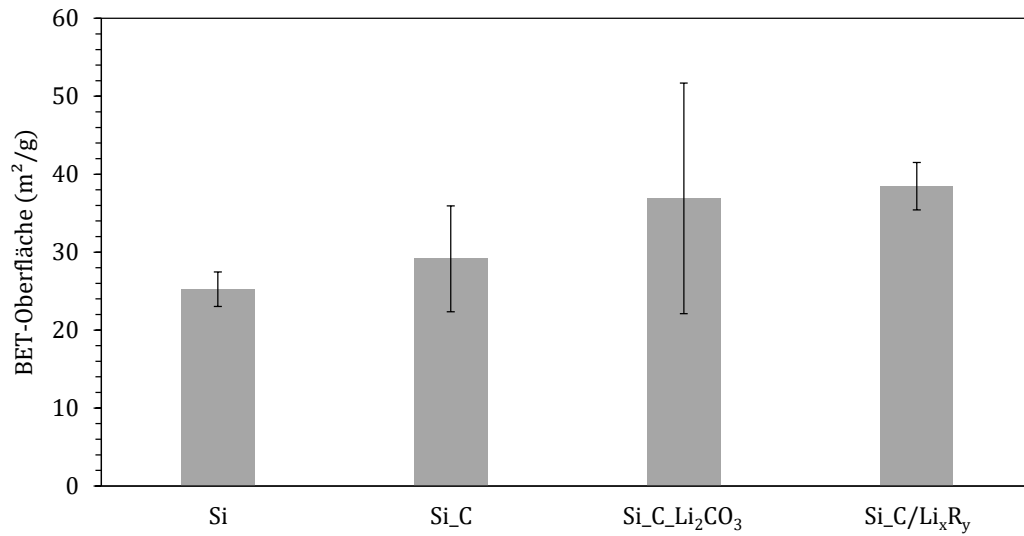


Abbildung A.17.: Vergleich der BET-Oberflächen der oberflächenfunktionalisierten Si-Pulver und des Ausgangsmaterials

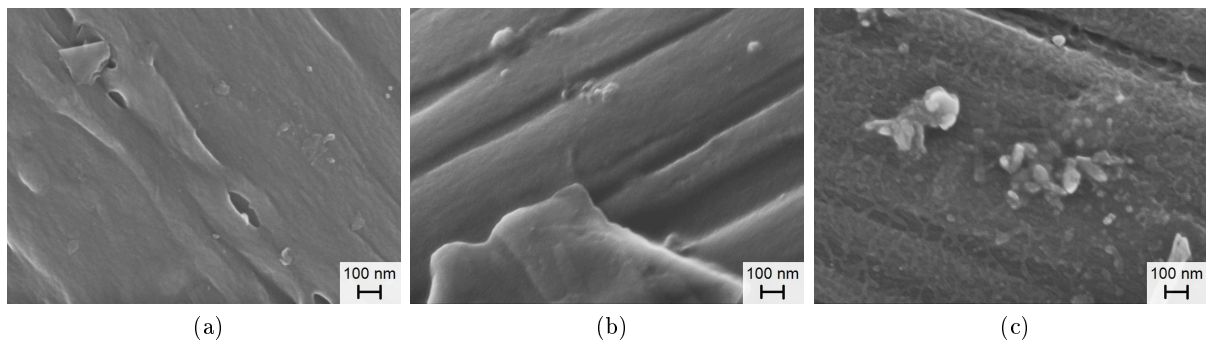


Abbildung A.18.: REM-Aufnahmen der Oberflächenstruktur von Kohlenstoffasern des selbsttragenden Kohlefasergeleges im Ausgangszustand (a) und nach Oberflächenfunktionalisierung mit Kohlenstoff (b und c)

A.4.2. Berechnungen

Die Berechnung der Schichtdicke z (m) einer Funktionsschicht erfolgte mithilfe der BET-Oberfläche des jeweiligen Substrats $A_{BET,S}$ (m^2/g), der absoluten Substratoberfläche A_S (m^2), der Substratmasse m_S (g), des Beschichtungsvolumens V_B (m^3), der Beschichtungsmasse m_B (g) und der Dichte der Beschichtung ρ_B (g/m^3) über folgende Zusammenhänge:

$$A_{BET,S} = \frac{A_S}{m_S} \quad (\text{A.2})$$

$$V_B = \frac{m_B}{\rho_B} = A_S \cdot z \quad (\text{A.3})$$

Löst man Gleichung (A.2) nach A_S auf, setzt sie in Gleichung (A.3) ein und löst anschließend nach z auf, ergibt sich

$$z = \frac{m_B}{\rho_B \cdot A_{BET,S} \cdot m_S}. \quad (\text{A.4})$$

Die Anzahl der Atomlagen n wurde aus der Schichtdicke z über den Gitterebenenabstand d berechnet:

$$n = \frac{z}{d} \quad (\text{A.5})$$

Die Umrechnung zwischen Stoffmengenanteil x_i (At.%) und Massenanteil w_i (Gew.%) der Komponente i eines Kompositsystems, das insgesamt k Komponenten umfasst, erfolgte gemäß folgender Gleichungen:

$$w_i = \frac{x_i \cdot M_i}{\sum_{j=1}^k x_j \cdot M_j}, \quad (\text{A.6})$$

$$x_i = \frac{\frac{w_i}{M_i}}{\sum_{j=1}^k \frac{w_j}{M_j}} \quad (\text{A.7})$$

In Gleichung (A.4), (A.5), (A.6) und (A.7) wurden die in Tabelle A.4 aufgelisteten Materialkenngrößen eingesetzt.

Tabelle A.4.: Materialkenngrößen, die zur Berechnung der Zusammensetzung und Schichtdicke von oberflächenfunktionalisierten Kompositen verwendet wurden. Die Kristallstrukturdaten wurden aus den *PDF*-Daten der *ICDD*-Datenbank entnommen.

Komponente	Dichte ρ (g/cm ³)	M (g/mol)	100 %-Peak (hkl)	d (Å)	<i>PDF</i> -Nummer/ Referenz
Li	-	6,941	-	-	-
Si	2,33	28,086	(111)	3,1355	00-027-1402
SiO ₂	2,203	60,084	-	-	-
C (Graphit)	1,47	12,011	(002)	3,3553	00-056-0159
C (amorph)	1,47	12,011	-	1,41	[36]
Li ₂ CO ₃	2,11	73,89	(002)	31,797	00-022-1141
Li ₂ SiO ₃	2,52	89,965	(111)	3,3023	04-008-3005
Li ₂ Si ₂ O ₅ (amorph)	2,30	150,049	-	3,5861 ⁽¹⁾	-
Li ₂ Si ₂ O ₅ (kristallin)	2,45	150,049	(111), (-111)	3,5861	04-009-8780

⁽¹⁾ d wurde von kristallinem Li₂Si₂O₅ übernommen.

A.5. Elektrochemische Untersuchungen

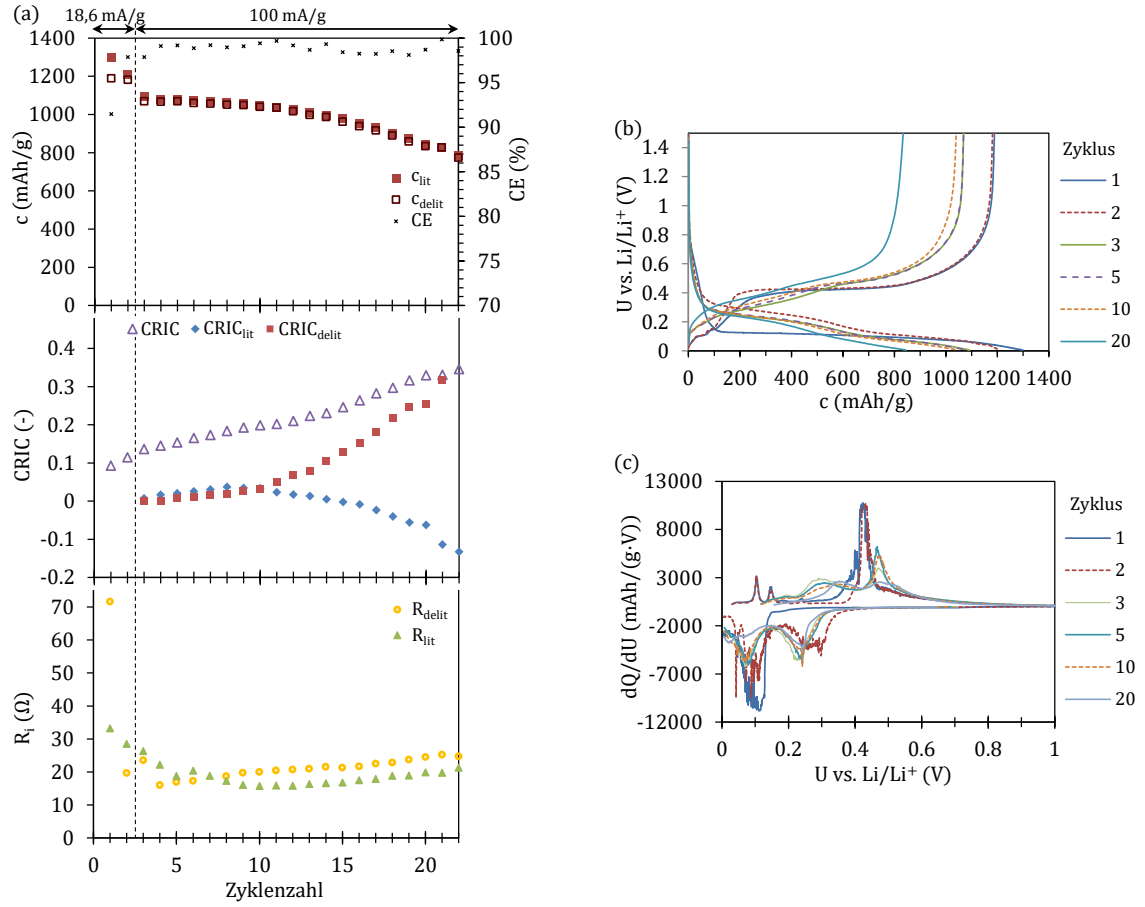


Abbildung A.19.: Daten der elektrochemischen Zyklierung von CFF_CNF + 32% Si: Die Darstellung von (a) und (b) erfolgt analog Abbildung 4.31. In (c) ist die differentielle Kapazität von CFF_CNF + 32% Si dargestellt.

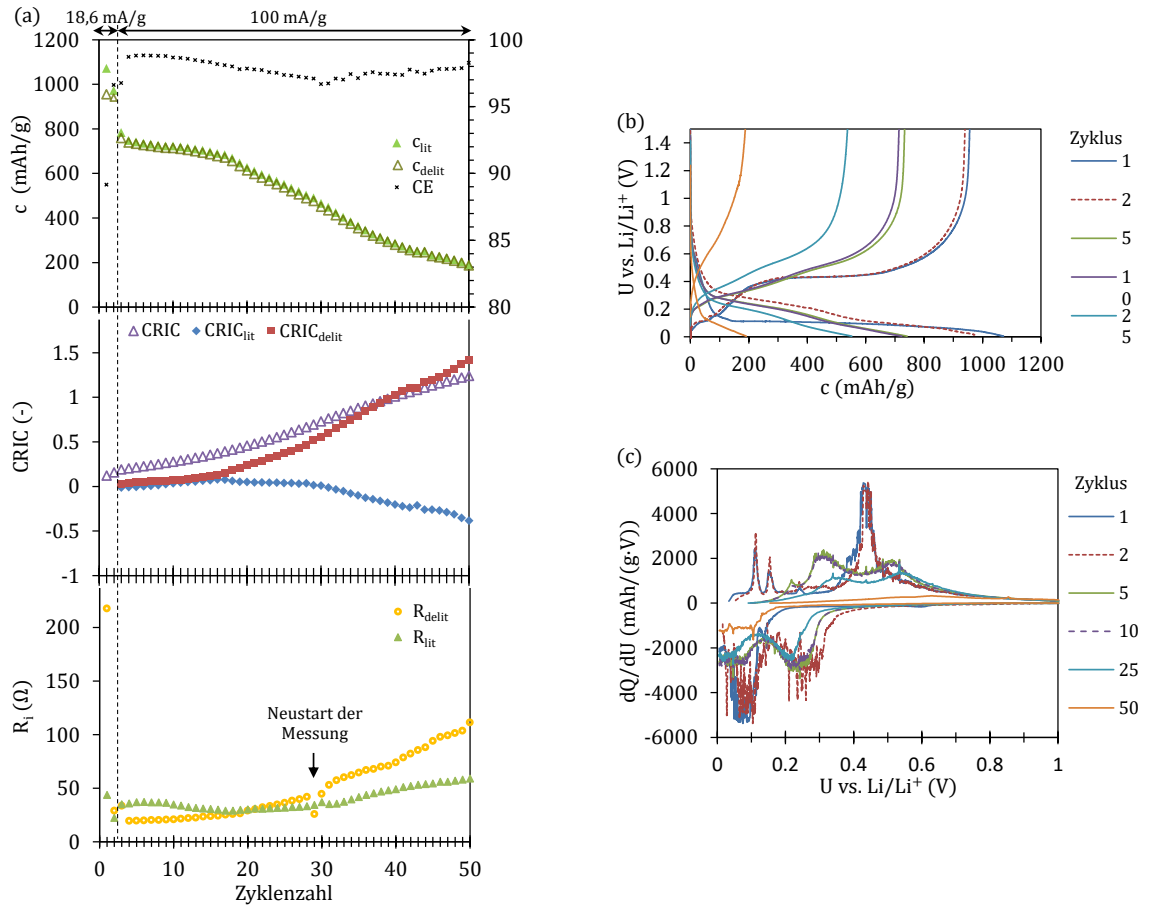


Abbildung A.20.: Daten der elektrochemischen Zyklierung von CFF_MW-CNT + 24% Si: Die Darstellung von (a) und (b) erfolgt analog Abbildung 4.31. In (c) ist die differentielle Kapazität von CFF_MW-CNT + 24% Si dargestellt.

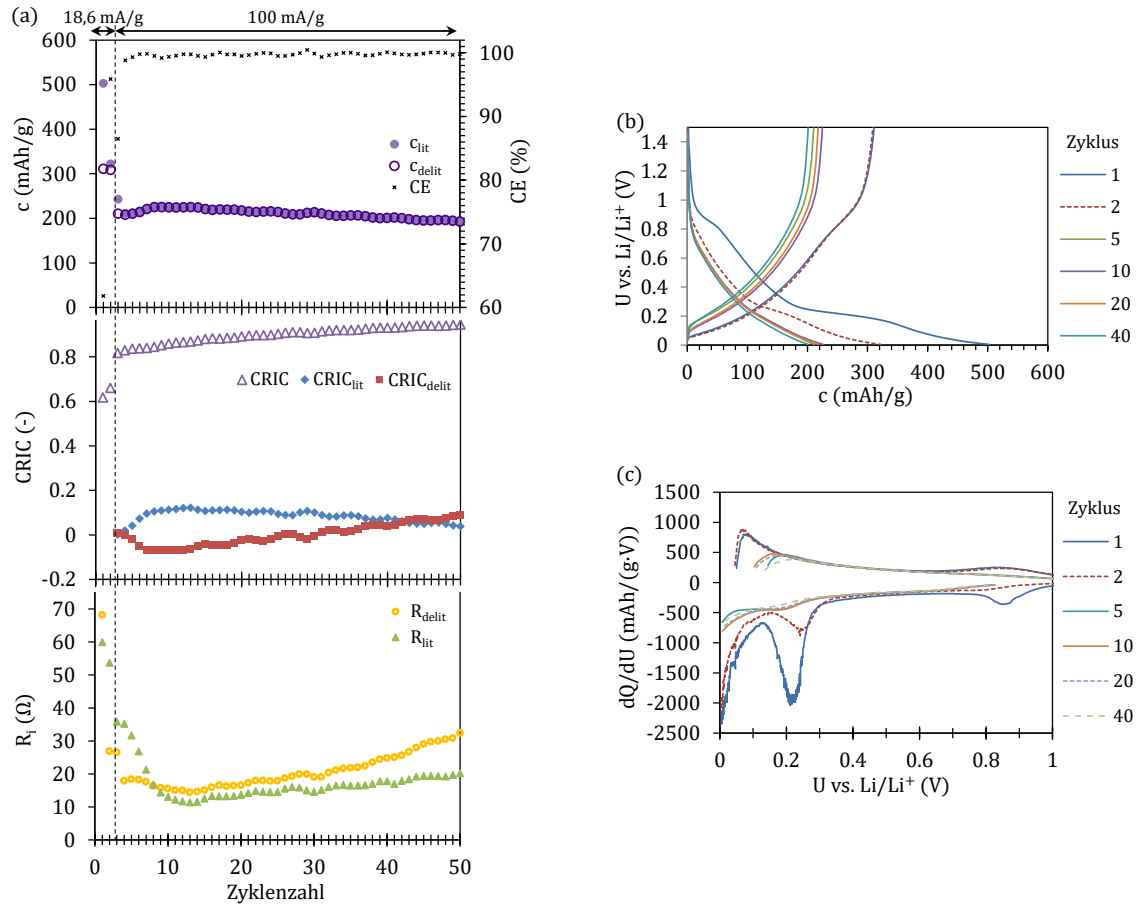


Abbildung A.21.: Daten der elektrochemischen Zyklierung von CF: Die Darstellung von (a) und (b) erfolgt analog Abbildung 4.31. In (c) ist die differentielle Kapazität von CF dargestellt.

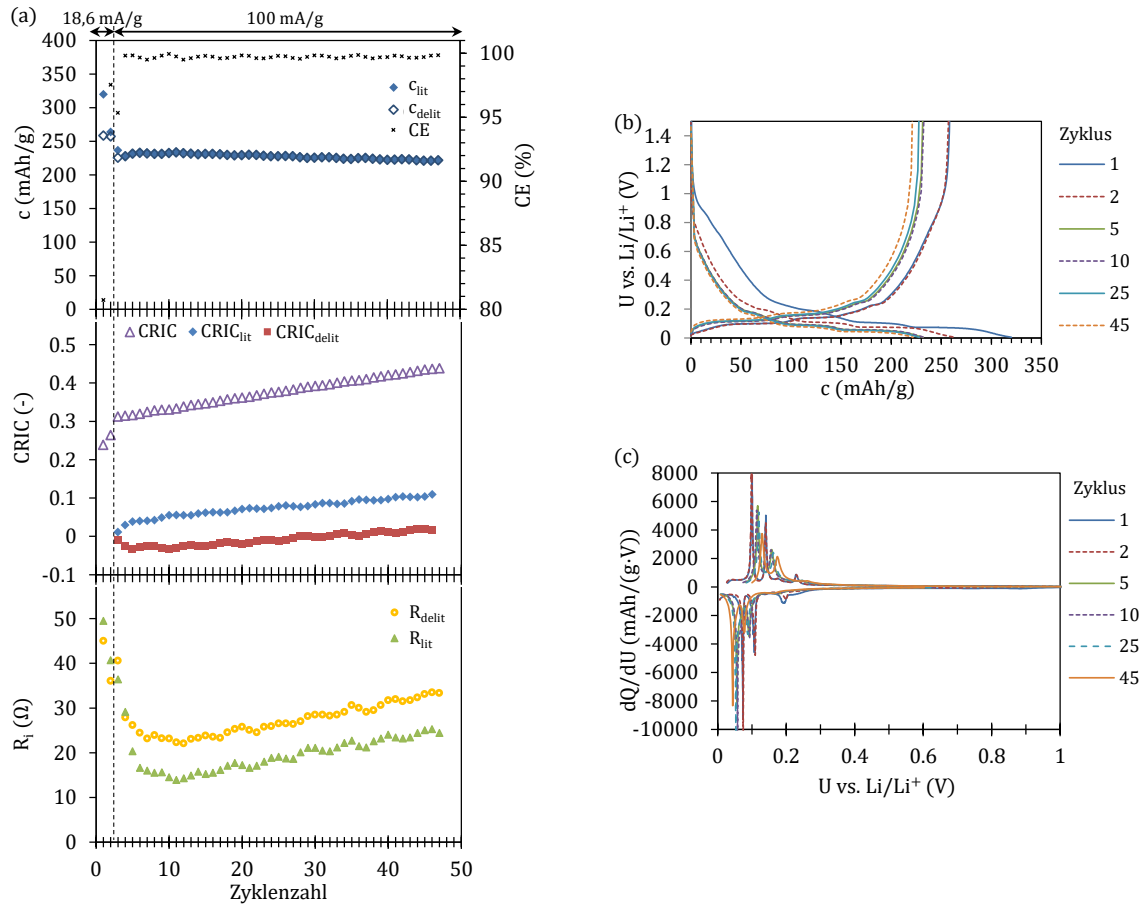


Abbildung A.22.: Daten der elektrochemischen Zyklierung von CFF: Die Darstellung von (a) und (b) erfolgt analog Abbildung 4.31. In (c) ist die differentielle Kapazität von CFF dargestellt.

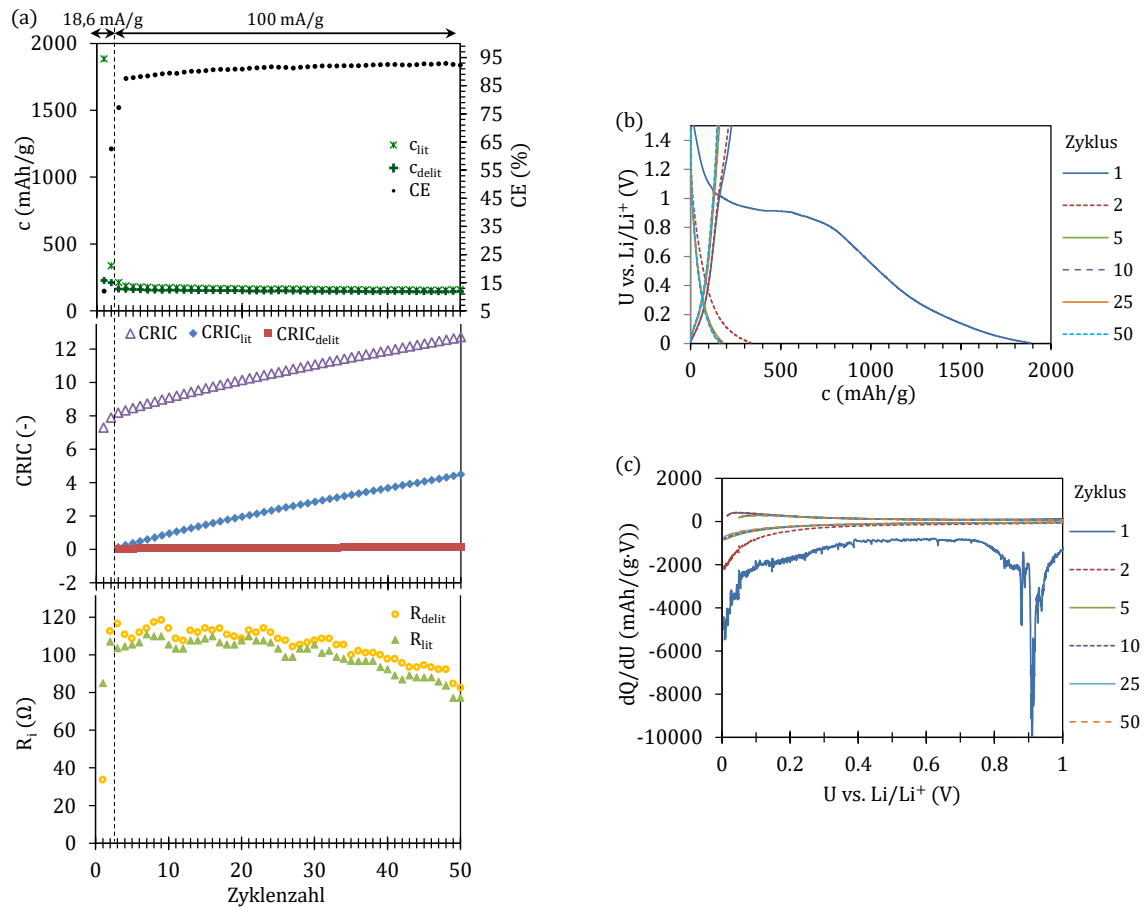


Abbildung A.23.: Daten der elektrochemischen Zyklierung von MW-CNT: Die Darstellung von (a) und (b) erfolgt analog Abbildung 4.31. In (c) ist die differentielle Kapazität von MW-CNT dargestellt.

B. Nomenklatur der Materialvarianten, Symbole und Abkürzungen

Tabelle B.1.: Nomenklatur der Materialvarianten

Bezeichnung	Beschreibung
C/Si	Kohlenstoff-Silicium-Komposit
CF	Kohlenstofffaser (<i>carbon fiber</i>)
CF/Si	C/Si-Komposit auf Basis von Kohlenstofffasern
CFF	Kohlenstofffasergelege (<i>carbon fiber fabric</i>)
CFF/Si	C/Si-Komposit auf Basis von Kohlenstofffasergelege
CFF_CNF	CFF mit <i>in situ</i> katalytisch abgeschiedenen CNF
CFF_CNF/Si	C/Si-Komposit auf Basis von CFF_CNF
CFF_CNF/Si_C	mit Kohlenstoff funktionalisiertes CFF_CNF/Si-Komposit
CFF_Fe	CFF mit Fe-Katalysator, der durch Imprägnierung mithilfe von PAN aufgebracht wurde
CFF_Fe K	im Kammerofen wärmebehandeltes CFF_Fe
CFF_Fe R1	Charge 1 von im Rohrofen wärmebehandeltem CFF_Fe
CFF_Fe R2	Charge 2 von im Rohrofen wärmebehandeltem CFF_Fe
CFF_Fe (kal.)	nach der Imprägnierung kalandriertes CFF_Fe
CFF_Fe (n. kal.)	nicht kalandriertes CFF_Fe
CFF_MW-CNT	CFF mit vakuuminfiltrierten MW-CNT
CFF_MW-CNT/C	CFF mit MW-CNT, die durch Imprägnierung mit Hilfe von PAN eingebracht wurden
CFF_MW-CNT/Si	C/Si-Komposit auf Basis von CFF_MW-CNT
CNF	Kohlenstoffnanofaser (<i>carbon nanofiber</i>)
GF	Graphitflake
MW-CNT	mehrwandige Kohlenstoffnanoröhrchen (<i>multiwall carbon nanotube</i>)
MW-CNT/Si	C/Si-Komposit auf Basis von MW-CNT-Agglomeraten
MW-CNT/Si_C_Li ₂ CO ₃	mit Kohlenstoff und Lithiumcarbonat funktionalisiertes MW-CNT/Si-Komposit
Si	kommerzielles Siliciumpulver bzw. mittels CVD abgeschiedenes Silicium
Si_C	Siliciumpulver mit Kohlenstoffbeschichtung
Si_C_Li ₂ CO ₃	Siliciumpulver mit Kohlenstoff- und Lithiumcarbonatbeschichtung
Si_C/Li _x R _y	mit Lithiumacrylat beschichtetes und thermisch behandeltes Siliciumpulver

Tabelle B.2.: Symbole

Symbol	Beschreibung	Einheit
c	spezifische Kapazität	mAh/g
c_{lit}	spezifische Lithiierungskapazität	mAh/g
c_{delit}	spezifische Delithiierungskapazität	mAh/g
CE	coulometrische Effizienz	%
$CRIC$	kumulierte relative irreversible Kapazität	-
$CRIC_{\text{delit}}$	$CRIC$ durch eingeschränkte Delithiierungskapazität	-
$CRIC_{\text{lit}}$	$CRIC$ durch erhöhte Lithiierungskapazität	-
d_p	Partikelgröße	m
\bar{d}	mittlerer Durchmesser	m
\bar{D}	mittlere Dicke	m
f	Frequenz	1/s
I	Strom	A
\bar{l}	mittlere Länge	m
M	Molare Masse	g/mol
mp	Siedepunkt	K
Mw	Relative Molkülmasse bzw. Molekulargewicht	-
n	Anzahl	-
Q	elektrische Ladung	C
t	Zeit	s
T	Temperatur	K
Tg	Glasübergangstemperatur	K
U	Spannung	V
U_E	Endpotential	V
U_{pa}	anodisches Peakpotential	V
U_{pk}	kathodisches Peakpotential	V
U_S	Startpotential	V
U_λ	Umkehrpotential	V
ΔG	freie Reaktionsenthalpie	kJ/mol
ΔH	Reaktionsenthalpie	kJ/mol
ΔS	Entropie	J/K·mol
v	Vorschubgeschwindigkeit	m/s
ϱ	Dichte	kg/m ³
ρ_S	Schüttdichte	kg/m ³
σ	elektrische Durchtrittsleitfähigkeit	S/m
\emptyset	Durchmesser	m

Tabelle B.3.: Abkürzungen

Abkürzung	Beschreibung
Abk.	Abkürzung
BSE	Rückstreuielektronen (<i>backscattered electron</i>)
C	Kohlenstoff
CNT	Kohlenstoffnanoröhrchen (<i>carbon nanotube</i>)
CVD	chemische Gasphasenabscheidung (<i>chemical vapor deposition</i>)
DEC	Diethylcarbonat
DMC	Dimethylcarbonat
EC	Ethylencarbonat
Fe	Eisen
FEC	Fluorethylencarbonat
<i>GIC</i>	Graphit-Interkalationsverbindung (<i>graphite intercalation compound</i>)
<i>ICDD</i>	<i>International Center for Diffraction Data</i>
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppelten Plasmas (<i>inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i>)
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LSWV	Lehrstuhl für Werkstoffverarbeitung
MPL	mikroporöse Schicht (<i>microporous layer</i>)
MW	Mikrowelle
<i>NIST</i>	<i>National Institute of Standards & Technology</i>
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
NMR	Kernspinresonanz (<i>nuclear magnetic resonance</i>)
PAN	Polyacrylnitril
<i>PDF</i>	<i>Powder Diffraction File</i>
PE-CVD	plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (<i>plasma enhanced chemical vapor deposition</i>)
PET	Polyethylenterephthalat
PKG	Primärkristallitgröße
PTFE	Polytetrafluorethylen
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SHE	Standardwasserstoffelektrode (<i>standard hydrogen electrode</i>)
Si	Silicium
SiNP	Siliciumnanopartikel
SiNW	Siliciumnanodraht (<i>silicon nanowire</i>)
<i>SRM</i>	<i>Standard Reference Material</i>
Std.abw.	Standardabweichung
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
VC	Vinylencarbonat
vs.	versus
XRD	Röntgendiffraktometrie (<i>X-ray diffraction</i>)

C. Persönliche Angaben

Lebenslauf

Name	Karina Mees
wohnhaft in	Bayreuth
Staatsangehörigkeit	deutsch
Geburtsort	Würzburg

Ausbildung

09.1989 – 07.1993	Grundschule Karlstadt-Stetten
09.1993 – 06.2002	Johann-Schöner-Gymnasium Karlstadt Abschluss: Abitur
10.2002 – 12.2008	Studium der Umwelt- und Bioingenieurwissenschaft, Universität Bayreuth Abschluss: Diplom-Ingenieurin
09.2005 – 02.2006	Auslandssemester, Ingeniería Química Universidad Complutense de Madrid (Spanien)
seit 10.2011	Promotion, Universität Bayreuth Betreuerin: Prof. Dr. Monika Willert-Porada, Lehrstuhl für Werkstoffverarbeitung

Beruflicher Werdegang

02.2006 – 07.2006	Industriepraktikum Robert Bosch España Fábrica Madrid S.A. Madrid, Spanien
seit 04.2009	wissenschaftliche Mitarbeiterin Lehrstuhl für Werkstoffverarbeitung, Universität Bayreuth

Bayreuth, den 14.03.2016

Liste eigener Publikationen

- H. Wolf, K. Mees, Z. Pajkic, E. Aleksandrova, M. Willert-Porada, «Carbon-Silicon Composite Material from Microwave Plasma CVD for Lithium-ion battery Anodes», *Kraftwerk Batterie – Lösungen für Automobil und Energieversorgung*, 01.-02.02.2010, Mainz (Posterbeitrag).
- K. Mees, M. Willert-Porada, «Comparison of different carbon substrates for carbon-silicon-nano-composite lithium ion battery anodes», *10th International Symposium on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications (CMCee)*, 20.-23.05.2012, Dresden (Posterbeitrag).
- S.-W. Lee, K. Mees, H.-S. Park, M. Willert-Porada, C.-S. Lee, «Synthesis of carbon nanofibers on C-fiber textiles by thermal CVD using Fe catalyst», *Advanced Materials Research*, Band 750-752, S. 280-292, 2013.
- T. Kim, K. Mees, H.-S. Park, M. Willert-Porada, C.-S. Lee, «Growth of Carbon Nanofibers Using Resol-Type Phenolic Resin and Cobalt(II) Catalyst», *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Band 13, S. 7337-7348, 2013.
- K. Mees, M. Willert-Porada, «Physical and electrochemical interaction of carbon substrate and silicon coating in C/Si-nanocomposites for lithium ion battery anodes», *6th International Conference on Polymer Batteries and Fuel Cells (PBFC)*, 03.-07.06.2013, Ulm (Konferenzvortrag).
- K. Mees, M. Stich, M. Willert-Porada, «Development of “Designed SEI” for Silicon anodes in Lithium Ion Batteries», *14th Ulm ElectroChemical Talks (UECT)*, 23.-26.06.2014, Ulm (Posterbeitrag).
- K. Mees, M. Willert-Porada, «Active materials for lithium ion battery anodes based on hierarchical C/Si-composites», *Materials Science Engineering (MSE)*, 23.-25.09.2014, Darmstadt (Konferenzvortrag).
- K.-M. Nam, K. Mees, H.-S. Park, M. Willert-Porada, C.-S. Lee, «Electrophoretic Deposition for the Growth of Carbon nanofibers on Ni-Cu/C-fiber Textiles», *Bulletin of the Korean Chemical Society*, Band 35 (8), S. 2431-2437, 2014.
- K. Mees, A. Saberi, M. Willert-Porada, «Hierarchically structured carbon materials for electrochemical energy storage and conversion», *Energy & Materials Research Conference (EMR)*, 25.-27.02.2015, Madrid, Spanien, (Konferenzvortrag).
- K. Mees, M. Willert-Porada, «Structuring of C/Si composite materials for lithium ion battery anodes», *Kraftwerk Batterie*, 28.-29.04.2015, Aachen (Konferenzvortrag).
- Y. Hyun, E.-S. Park, K. Mees, H.-S. Park, M. Willert-Porada, C.-S. Lee, «Synthesis and Characterization of Carbon Nanofibers on Transition Metal Catalysts by Chemical Vapor Deposition», *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Band 15 (9), S. 7293–7304, 2015.
- K. Mees, A. Saberi, M. Willert-Porada, «Comparison of different synthesis approaches for porous and hierarchically structured carbon fiber based electrode materials», *C – Journal of Carbon Research*, special issue “Porous Carbon Materials for Electrochemical Power Sources”, eingereicht 2016.
- C. Richter, K. Mees, M. Willert-Porada, V. Heyer, A. Schmidt-Rodenkirchen, «Si₃N₄-CMC reinforced with compositionally graded carbon fibers», *14th International Symposium on Functionally Graded Materials - ISFGM 2016*, 18.-21.09.2016, Bayreuth (Posterbeitrag).

Literaturverzeichnis

- [1] J. B. Goodenough & A. Manthiram, «A perspective on electrical energy storage», *MRS Communications*, Band 4 (4), S. 135–142, 2014, doi:10.1557/mrc.2014.36.
- [2] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee & G. Yushin, «Li-ion battery materials: present and future», *Materials Today*, Band 18 (5), S. 252–264, 2015, doi:10.1016/j.mattod.2014.10.040.
- [3] N. Dimov, «Development of Metal Alloy Anodes», in M. Yoshio, R. J. Brodd & A. Kozawa (Hrsg.), «Lithium-Ion Batteries - Science and Technologies», S. 241–265, Springer, New York, 2009, ISBN 978-0-387-34444-7.
- [4] M. N. Obrovac & V. L. Chevrier, «Alloy Negative Electrodes for Li-Ion Batteries», *Chemical Reviews*, Band 114 (23), S. 11444–11502, 2014, doi:10.1021/cr500207g.
- [5] J. C. Bachman, S. Muy, A. Grimaud, H.-H. Chang, N. Pour, S. F. Lux, O. Paschos, F. Maglia, S. Lupart, P. Lamp, L. Giordano & Y. Shao-Horn, «Inorganic Solid-State Electrolytes for Lithium Batteries: Mechanisms and Properties Governing Ion Conduction», *Chemical Reviews*, Band 116 (1), S. 140–162, 2016, doi:10.1021/acs.chemrev.5b00563.
- [6] Robert Bosch GmbH, *Bosch mit wegweisender neuer Batterietechnologie für Elektrofahrzeuge*, 15.09.2015, heruntergeladen am 14.03.2016.
<http://www.bosch-presse.de/presseforum/details.htm?txtID=7381>
- [7] C. S. Smith, «Structural Hierarchy in Science, Art, and History», in «A Search for Structure - Selected Essays on Science, Art, and History», S. 358–390, MIT Press, Cambridge, Massachusetts and London, England, 1981, ISBN 0-262-19191-1.
- [8] C. S. Smith, «Excerpts from A Search for structure», *Resonance*, Band 11 (6), S. 79–93, 2006, doi:10.1007/BF02838887.
- [9] R. Lakes, «Materials with structural hierarchy», *Nature*, Band 361 (6412), S. 511–515, 1993, doi:10.1038/361511a0.
- [10] «Appendix A. Definitions», in T. Reddy & D. Linden (Hrsg.), «Linden's Handbook of Batteries», S. A.3–A.12, McGraw Hill, New York, 4. Aufl., 2011, ISBN 978-0-07-162421-3.
- [11] M. Salomon, «Electrochemical Principles and Reactions», in T. Reddy & D. Linden (Hrsg.), «Linden's Handbook of Batteries», S. 2.1–2.37, McGraw Hill, New York, 4. Aufl., 2011, ISBN 978-0-07-162421-3.
- [12] D. Linden & T. Reddy, «Basic Concepts», in T. Reddy & D. Linden (Hrsg.), «Linden's Handbook of Batteries», S. 1.3–1.17, McGraw Hill, New York, 4. Aufl., 2011, ISBN 978-0-07-162421-3.
- [13] J.-K. Park, «The Basic of Battery Chemistry», in «Principles and Applications of Lithium Secondary Batteries», S. 9–19, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012, ISBN 978-3-527-65040-8.
- [14] «Appendix B. Standard Reduction Potentials», in T. Reddy & D. Linden (Hrsg.), «Linden's Handbook of Batteries», S. B.1–B.2, McGraw Hill, New York, 4. Aufl., 2011, ISBN 978-0-07-162421-3.

- [15] M. Yoshio, A. Kozawa & R. J. Brodd, «Introduction: Development of Lithium-Ion Batteries», in M. Yoshio, R. J. Brodd & A. Kozawa (Hrsg.), «Lithium-Ion Batteries - Science and Technologies», S. xvii–xxvi, Springer, New York, 2009, ISBN 978-0-387-34444-7.
- [16] J.-K. Park, «Anode Materials», in «Principles and Applications of Lithium Secondary Batteries», S. 89–139, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012, ISBN 978-3-527-65040-8.
- [17] C. Hartnig & M. Schmidt, «Elektrolyte und Leitsalze», in R. Korthauer (Hrsg.), «Handbuch Lithium-Ionen-Batterien», S. 61–77, Springer Berlin Heidelberg, 2013, ISBN 978-3-642-30652-5 978-3-642-30653-2.
- [18] J.-K. Park, «Electrolytes», in «Principles and Applications of Lithium Secondary Batteries», S. 141–194, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012, ISBN 978-3-527-65040-8.
- [19] K. Vuorilehto, «Materialien und Funktion», in R. Korthauer (Hrsg.), «Handbuch Lithium-Ionen-Batterien», S. 21–29, Springer Berlin Heidelberg, 2013, ISBN 978-3-642-30652-5 978-3-642-30653-2.
- [20] G. Zhou, D.-W. Wang, P.-X. Hou, W. Li, N. Li, C. Liu, F. Li & H.-M. Cheng, «A nanosized Fe_2O_3 decorated single-walled carbon nanotube membrane as a high-performance flexible anode for lithium ion batteries», *Journal of Materials Chemistry*, Band 22 (34), S. 17942–17946, 2012, doi:10.1039/C2JM32893C.
- [21] M. A. Al-Maghrabi, J. Suzuki, R. J. Sanderson, V. L. Chevrier, R. A. Dunlap & J. R. Dahn, «Combinatorial Studies of $\text{Si}_{1-x}\text{O}_x$ as a Potential Negative Electrode Material for Li-Ion Battery Applications», *Journal of The Electrochemical Society*, Band 160 (9), S. A1587–A1593, 2013, doi:10.1149/2.115309jes.
- [22] X. Hou, X. Wang, B. Liu, Q. Wang, T. Luo, D. Chen & G. Shen, «Hierarchical MnCo_2O_4 nanosheet arrays/carbon cloths as integrated anodes for lithium-ion batteries with improved performance», *Nanoscale*, Band 6 (15), S. 8858–8864, 2014, doi:10.1039/C4NR01998A.
- [23] J. Hassoun, J. Kim, D.-J. Lee, H.-G. Jung, S.-M. Lee, Y.-K. Sun & B. Scrosati, «A contribution to the progress of high energy batteries: A metal-free, lithium-ion, silicon–sulfur battery», *Journal of Power Sources*, Band 202, S. 308–313, 2012, doi:10.1016/j.jpowsour.2011.11.060.
- [24] S.-K. Lee, S.-M. Oh, E. Park, B. Scrosati, J. Hassoun, M.-S. Park, Y.-J. Kim, H. Kim, I. Belharouak & Y.-K. Sun, «Highly Cyclable Lithium–Sulfur Batteries with a Dual-Type Sulfur Cathode and a Lithiated Si/ SiO_x Nanosphere Anode», *Nano Letters*, Band 15 (5), S. 2863–2868, 2015, doi:10.1021/nl504460s.
- [25] J.-K. Park, «Electrochemical Analysis», in «Principles and Applications of Lithium Secondary Batteries», S. 231–261, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012, ISBN 978-3-527-65040-8.
- [26] B. Speiser, «Elektroanalytische Methoden II: Cyclische Voltammetrie», *Chemie in unserer Zeit*, Band 15 (2), S. 62–67, 1981, doi:10.1002/ciuz.19810150206.
- [27] J. Heinze, «Cyclovoltammetrie — die „Spektroskopie“ des Elektrochemikers», *Angewandte Chemie*, Band 96 (11), S. 823–840, 1984, doi:10.1002/ange.19840961104.
- [28] A. Jossen & W. Weydanz, *Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen*, Inge Rechart Verlag, Untermeitingen, 1. Aufl., 2006, ISBN 978-3-939359-11-1.
- [29] M. Gauthier, D. Mazouzi, D. Reyter, B. Lestriez, P. Moreau, D. Guyomard & L. Roué, «A low-cost and high performance ball-milled Si-based negative electrode for high-energy Li-ion batteries», *Energy & Environmental Science*, Band 6, S. 2145–2155, 2013, doi:10.1039/C3EE41318G.

- [30] S. Y. Chew, S. H. Ng, J. Wang, P. Novák, F. Krumeich, S. L. Chou, J. Chen & H. K. Liu, «Flexible free-standing carbon nanotube films for model lithium-ion batteries», *Carbon*, Band 47 (13), S. 2976–2983, 2009, doi:10.1016/j.carbon.2009.06.045.
- [31] H.-G. Schweiger, O. Obeidi, O. Komesker, A. Raschke, M. Schiemann, C. Zehner, M. Gehnen, M. Keller & P. Birke, «Comparison of Several Methods for Determining the Internal Resistance of Lithium Ion Cells», *Sensors*, Band 10 (6), S. 5604–5625, 2010, doi:10.3390/s100605604.
- [32] A. Dunst, M. Sternad, V. Epp & M. Wilkening, «Fast Li⁺ Self-Diffusion in Amorphous Li-Si Electrochemically Prepared from Semiconductor Grade, Monocrystalline Silicon: Insights from Spin-Locking Nuclear Magnetic Relaxometry», *The Journal of Physical Chemistry C*, Band 119 (22), S. 12183–12192, 2015, doi:10.1021/acs.jpcc.5b02490.
- [33] Z. Ogumi & H. Wang, «Carbon Anode Materials», in M. Yoshio, R. J. Brodd & A. Kozawa (Hrsg.), «Lithium-Ion Batteries - Science and Technologies», S. 49–73, Springer, New York, 2009, ISBN 978-0-387-34444-7.
- [34] H. O. Pierson, «Carbon Fibers», in «Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes - Properties, Processing and Applications», S. 166–197, Noyes Publications, New Jersey, 1993, ISBN 0-8155-1339-9.
- [35] H. O. Pierson, «Natural Graphite, Graphite Powders, Particles, and Compounds», in «Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes - Properties, Processing and Applications», S. 226–243, Noyes Publications, New Jersey, 1993, ISBN 0-8155-1339-9.
- [36] H. O. Pierson, «Graphite Structure and Properties», in «Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes - Properties, Processing and Applications», S. 43–96, Noyes Publications, New Jersey, 1993, ISBN 0-8155-1339-9.
- [37] H. O. Pierson, «The CVD of Non-Metallic Elements», in «Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD) - Principles, Technology and Applications», S. 193–206, Noyes Publications, New York, 2. Aufl., 1999, ISBN 0-8155-1432-8.
- [38] J. S. Custer, M. O. Thompson, D. C. Jacobson, J. M. Poate, S. Roorda, W. C. Sinke & F. Spaepen, «Density of amorphous Si», *Applied Physics Letters*, Band 64 (4), S. 437–439, 1994, doi:10.1063/1.111121.
- [39] M. H. Brodsky, R. S. Title, K. Weiser & G. D. Pettit, «Structural, Optical, and Electrical Properties of Amorphous Silicon Films», *Physical Review B*, Band 1 (6), S. 2632–2641, 1970, doi:10.1103/PhysRevB.1.2632.
- [40] M. Winter & J. O. Besenhard, «Lithiated Carbons», in C. Daniel & J. O. Besenhard (Hrsg.), «Handbook of Battery Materials», Band 1, S. 433–478, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2. Aufl., 2011, ISBN 978-3-527-32695-2.
- [41] M. N. Obrovac & L. J. Krause, «Reversible Cycling of Crystalline Silicon Powder», *Journal of The Electrochemical Society*, Band 154 (2), S. A103–A108, 2007, doi:10.1149/1.2402112.
- [42] M. N. Obrovac & L. Christensen, «Structural Changes in Silicon Anodes during Lithium Insertion/Extraction», *Electrochemical and Solid-State Letters*, Band 7 (5), S. A93–A96, 2004, doi:10.1149/1.1652421.
- [43] C. Wurm, O. Öttinger, S. Wittkämper, R. Zauter & K. Vuorilehto, «Anodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien», in R. Korthauer (Hrsg.), «Handbuch Lithium-Ionen-Batterien», S. 45–60, Springer Berlin Heidelberg, 2013, ISBN 978-3-642-30652-5.
- [44] E. Peled & D. Golodnitsky, «SEI on lithium, graphite, disordered carbons and tin-based alloys», in P. B. Balbuena & Y. Wang (Hrsg.), «Lithium-Ion Batteries - Solid-Electrolyte Interphase», S. 1–69, Imperial College Press, London, 2004, ISBN 1-86094-362-4.

- [45] P. Limthongkul, Y.-I. Jang, N. J. Dudney & Y.-M. Chiang, «Electrochemically-driven solid-state amorphization in lithium-silicon alloys and implications for lithium storage», *Acta Materialia*, Band 51 (4), S. 1103–1113, 2003, doi:10.1016/S1359-6454(02)00514-1.
- [46] M. K. Y. Chan, C. Wolverton & J. P. Greeley, «First Principles Simulations of the Electrochemical Lithiation and Delithiation of Faceted Crystalline Silicon», *Journal of the American Chemical Society*, Band 134 (35), S. 14362–14374, 2012, doi:10.1021/ja301766z.
- [47] J. Li & J. R. Dahn, «An In Situ X-Ray Diffraction Study of the Reaction of Li with Crystalline Si», *Journal of The Electrochemical Society*, Band 154 (3), S. A156–A161, 2007, doi:10.1149/1.2409862.
- [48] V. L. Chevrier & J. R. Dahn, «First Principles Studies of Disordered Lithiated Silicon», *Journal of The Electrochemical Society*, Band 157 (4), S. A392–A398, 2010, doi:10.1149/1.3294772.
- [49] M. Gauthier, J. Danet, B. Lestriez, L. Roué, D. Guyomard & P. Moreau, «Nanoscale compositional changes during first delithiation of Si negative electrodes», *Journal of Power Sources*, Band 227, S. 237–242, 2013, doi:10.1016/j.jpowsour.2012.11.047.
- [50] M. T. McDowell, S. W. Lee, W. D. Nix & Y. Cui, «25th Anniversary Article: Understanding the Lithiation of Silicon and Other Alloying Anodes for Lithium-Ion Batteries», *Advanced Materials*, Band 25 (36), S. 4966–4985, 2013, doi:10.1002/adma.201301795.
- [51] J. Wolfenstine, «Critical grain size for microcracking during lithium insertion», *Journal of Power Sources*, Band 79 (1), S. 111–113, 1999, doi:10.1016/S0378-7753(99)00052-X.
- [52] C. K. Chan, R. Ruffo, S. S. Hong & Y. Cui, «Surface chemistry and morphology of the solid electrolyte interphase on silicon nanowire lithium-ion battery anodes», *Journal of Power Sources*, Band 189 (2), S. 1132–1140, 2009, doi:10.1016/j.jpowsour.2009.01.007.
- [53] H. Wu & Y. Cui, «Designing nanostructured Si anodes for high energy lithium ion batteries», *Nano Today*, Band 7 (5), S. 414–429, 2012, doi:10.1016/j.nantod.2012.08.004.
- [54] M. R. Zamfir, H. T. Nguyen, E. Moyen, Y. H. Lee & D. Pribat, «Silicon nanowires for Li-based battery anodes: a review», *Journal of Materials Chemistry A*, Band 1 (34), S. 9566–9586, 2013, doi:10.1039/C3TA11714F.
- [55] F.-H. Du, K.-X. Wang & J.-S. Chen, «Strategies to succeed in improving the lithium-ion storage properties of silicon nanomaterials», *Journal of Materials Chemistry A*, Band 4 (1), S. 32–50, 2015, doi:10.1039/C5TA06962A.
- [56] C. Erk, T. Brezesinski, H. Sommer, R. Schneider & J. Janek, «Toward Silicon Anodes for Next-Generation Lithium Ion Batteries: A Comparative Performance Study of Various Polymer Binders and Silicon Nanopowders», *ACS Applied Materials & Interfaces*, Band 5 (15), S. 7299–7307, 2013, doi:10.1021/am401642c.
- [57] J. Xiao, J. Zheng, X. Li, Y. Shao & J.-G. Zhang, «Hierarchically structured materials for lithium batteries», *Nanotechnology*, Band 24 (42), S. 424004, 2013, doi:10.1088/0957-4484/24/42/424004.
- [58] Y. Li, Z.-Y. Fu & B.-L. Su, «Hierarchically Structured Porous Materials for Energy Conversion and Storage», *Advanced Functional Materials*, Band 22 (22), S. 4634–4667, 2012, doi:10.1002/adfm.201200591.
- [59] N. Dimov, S. Kugino & M. Yoshio, «Carbon-coated silicon as anode material for lithium ion batteries: advantages and limitations», *Electrochimica Acta*, Band 48 (11), S. 1579–1587, 2003, doi:10.1016/S0013-4686(03)00030-6.

- [60] L.-F. Cui, Y. Yang, C.-M. Hsu & Y. Cui, «Carbon-Silicon Core-Shell Nanowires as High Capacity Electrode for Lithium Ion Batteries», *Nano Letters*, Band 9 (9), S. 3370–3374, 2009, doi:10.1021/nl901670t.
- [61] L. Xiao, Y. H. Sehler, S. Dobrowolny, H. Orthner, F. Mahlendorf, A. Heinzl, C. Schulz & H. Wiggers, «Si-CNT/rGO Nanoheterostructures as High-Performance Lithium-Ion-Battery Anodes», *ChemElectroChem*, Band 2 (12), S. 1983–1990, 2015, doi:10.1002/celec.201500323.
- [62] A. Magasinski, P. Dixon, B. Hertzberg, A. Kvit, J. Ayala & G. Yushin, «High-performance lithium-ion anodes using a hierarchical bottom-up approach», *Nature Materials*, Band 9, S. 353–358, 2010, doi:10.1038/nmat2725.
- [63] N. Liu, Z. Lu, J. Zhao, M. T. McDowell, H.-W. Lee, W. Zhao & Y. Cui, «A pomegranate-inspired nanoscale design for large-volume-change lithium battery anodes», *Nature Nanotechnology*, Band 9 (3), S. 187–192, 2014, doi:10.1038/nnano.2014.6.
- [64] J. Zhao, Z. Lu, H. Wang, W. Liu, H.-W. Lee, K. Yan, D. Zhuo, D. Lin, N. Liu & Y. Cui, «Artificial Solid Electrolyte Interphase-Protected Li₂Si Nanoparticles: An Efficient and Stable Prelithiation Reagent for Lithium-Ion Batteries», *Journal of the American Chemical Society*, Band 137 (26), S. 8372–8375, 2015, doi:10.1021/jacs.5b04526.
- [65] H. Wolf, Z. Pajkic, T. Gerdes & M. Willert-Porada, «Carbon-fiber-silicon-nanocomposites for lithium-ion battery anodes by microwave plasma chemical vapor deposition», *Journal of Power Sources*, Band 190 (1), S. 157–161, 2009, doi:10.1016/j.jpowsour.2008.07.035.
- [66] L.-F. Cui, L. Hu, J. W. Choi & Y. Cui, «Light-Weight Free-Standing Carbon Nanotube-Silicon Films for Anodes of Lithium Ion Batteries», *ACS Nano*, Band 4 (7), S. 3671–3678, 2010, doi:10.1021/nn100619m.
- [67] Y. Xu, Y. Zhu, F. Han, C. Luo & C. Wang, «3D Si/C Fiber Paper Electrodes Fabricated Using a Combined Electrospray/Electrospinning Technique for Li-Ion Batteries», *Advanced Energy Materials*, Band 5 (1), S. 1400753, 2015, doi:10.1002/aenm.201400753.
- [68] H. O. Pierson, «Fundamentals of Chemical Vapor Deposition», in «Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD) - Principles, Technology and Applications», S. 12–43, Noyes Publications, New York, 2.. Aufl., 1999, ISBN 0-8155-1432-8.
- [69] K. Bean & P. S. Gleim, «The influence of crystal orientation on silicon semiconductor processing», *Proceedings of the IEEE*, Band 57 (9), S. 1469–1476, 1969, doi:10.1109/PROC.1969.7320.
- [70] H. Wolf, *Neue kohlenstoffbasierte Materialien für Lithium-Batterie-Anoden*, Berichte aus der Materialwissenschaft, Shaker Verlag, Aachen, Dissertation, 2010, ISBN 978-3-8322-9013-9.
- [71] M. Gupta & E. Wong Wai Leong, «Microwave Heating», in «Microwaves and Metals», S. 43–64, John Wiley & Sons (Asia) Pt Ltd, Singapore, 2007, ISBN 978-0-470-82272-2.
- [72] R. Tap, *Entwicklung eines Mehrzonen-Mikrowellen-Plasma-Wirbelschichtverfahrens zur Behandlung von Werkstoffen*, Shaker Verlag, Aachen, Dissertation, 2009, ISBN 978-3-8322-7897-7.
- [73] Z. Pajkic, *Atmospheric Pressure Microwave Plasma Assisted Coating Processes for Particulate Materials*, Berichte aus der Werkstofftechnik, Shaker Verlag, Aachen, Dissertation, 2009, ISBN 978-3-8322-8056-7.
- [74] D. Kunii & O. Levenspiel, «Introduction», in «Fluidization Engineering», S. 1–13, Butterworth-Heinemann, Newton, 2. Aufl., 1991, ISBN 0-409-90233-0.

- [75] V. Schmidt, J. V. Wittemann & U. Gösele, «Growth, Thermodynamics, and Electrical Properties of Silicon Nanowires», *Chemical Reviews*, Band 110 (1), S. 361–388, 2010, doi: 10.1021/cr900141g.
- [76] N. Wang, Y. Cai & R. Q. Zhang, «Growth of nanowires», *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Band 60 (1–6), S. 1–51, 2008, doi:10.1016/j.mser.2008.01.001.
- [77] K. P. De Jong & J. W. Geus, «Carbon Nanofibers: Catalytic Synthesis and Applications», *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, Band 42 (4), S. 481, 2000, doi: 10.1081/CR-100101954.
- [78] S. N. Mohammad, «Self-catalysis: A contamination-free, substrate-free growth mechanism for single-crystal nanowire and nanotube growth by chemical vapor deposition», *The Journal of Chemical Physics*, Band 125 (9), S. 094705, 2006, doi:10.1063/1.2229195.
- [79] S. N. Mohammad, «Self-catalytic solution for single-crystal nanowire and nanotube growth», *The Journal of Chemical Physics*, Band 127 (24), S. 244702, 2007, doi:10.1063/1.2813432.
- [80] P. J. F. Harris, «Synthesis II: catalytic chemical vapour deposition and related methods», in «Carbon Nanotube Science - Synthesis, Properties and Applications», S. 43–79, Cambridge University Press, Cambridge, 2009.
- [81] F. Inam, H. Yan, M. J. Reece & T. Peijs, «Dimethylformamide: an effective dispersant for making ceramic–carbon nanotube composites», *Nanotechnology*, Band 19 (19), S. 195710, 2008, doi:10.1088/0957-4484/19/19/195710.
- [82] H. Oehler, «CVD-basiertes Verfahren zur Entwicklung von Nano- Komposit-Materialien auf Kohlenstoff-Silizium- Basis für Anoden von Lithium-Ionen-Batterien», Diplomarbeit, Universität Bayreuth, Lehrstuhl für Werkstoffverarbeitung, 2011.
- [83] R. Tap & M. Willert-Porada, «Dual PE-CVD circulating fluidized bed reactor», *IEEE Transactions on Plasma Science*, Band 32 (5), S. 2085–2092, 2004, doi:10.1109/TPS.2004.835969.
- [84] T. Aupperle, «Vergleich von Kohlenstoff-Silizium-Textilkompositen als binderfreie und polymergebundene Anoden für Lithium-Ionen-Batterien», Studienarbeit, Universität Bayreuth, Lehrstuhl für Werkstoffverarbeitung, 2013.
- [85] M. Stich, «Entwicklung und Charakterisierung siliziumhaltiger Filmelektroden für Lithium-Ionen-Sekundärbatterien», Diplomarbeit, Universität Bayreuth, Lehrstuhl für Werkstoffverarbeitung, 2011.
- [86] C. Günzel, «Entwicklung siliziumhaltiger Filmelektroden auf Basis unterschiedlicher Polymerbinder zur Anwendung in Lithium-Ionen-Batterien», Masterarbeit, Universität Bayreuth, Lehrstuhl für Werkstoffverarbeitung, 2013.
- [87] P. A. Webb & C. Orr, *Analytical Methods in Fine Particle Technology*, Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, 1997, ISBN 978-0-9656783-0-8.
- [88] J.-K. Park, «Material Property Analysis», in «Principles and Applications of Lithium Secondary Batteries», S. 263–317, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012, ISBN 978-3-527-65040-8.
- [89] T. Degen, M. Sadki, E. Bron, U. König & G. Nénert, «The HighScore suite», *Powder Diffraction*, Band 29 (Supplement S2), S. S13–S18, 2014, doi:10.1017/S0885715614000840.
- [90] H. Hou & D. H. Reneker, «Carbon Nanotubes on Carbon Nanofibers: A Novel Structure Based on Electrospun Polymer Nanofibers», *Advanced Materials*, Band 16 (1), S. 69–73, 2004, doi:10.1002/adma.200306205.

- [91] M. F. Mathias, J. Roth, J. Fleming & W. Lehnert, «Diffusion media materials and characterization», in W. Vielstich, H. A. Gasteiger & A. Lamm (Hrsg.), «Handbook of Fuel Cells - Fundamentals Technology and Applications», Band 3, S. 517–537, John Wiley & Sons Ltd, West Sussex (England), 2003, ISBN 0-471-49926-9.
- [92] I. Nitta, T. Hottinen, O. Himanen & M. Mikkola, «Inhomogeneous compression of PEMFC gas diffusion layer: Part I. Experimental», *Journal of Power Sources*, Band 171 (1), S. 26–36, 2007, doi:10.1016/j.jpowsour.2006.11.018.
- [93] A. Alemi, S. Khademinia, S. W. Joo, M. Dolatyari & A. Bakhtiari, «Lithium metasilicate and lithium disilicate nanomaterials: optical properties and density functional theory calculations», *International Nano Letters*, Band 3 (1), S. 1–11, 2013, doi:10.1186/2228-5326-3-14.
- [94] L. Pastero, F. R. Massaro & D. Aquilano, «Experimental and Theoretical Morphology of Single and Twinned Crystals of Li_2CO_3 (Zabuyelite)», *Crystal Growth & Design*, Band 7 (12), S. 2749–2755, 2007, doi:10.1021/cg070199s.
- [95] R. Schweiss, «Betreff: GDL 10 AA», SGL Carbon GmbH, Persönliche E-Mail-Korrespondenz, 30.04.2014.
- [96] S. D. Beattie, D. Larcher, M. Morcrette, B. Simon & J.-M. Tarascon, «Si Electrodes for Li-Ion Batteries—A New Way to Look at an Old Problem», *Journal of The Electrochemical Society*, Band 155 (2), S. A158–A163, 2008, doi:10.1149/1.2817828.
- [97] PANalytical B. V., «X’Pert HighScore Plus Online Help Version 4.1», The Netherlands, Almelo, 2014.
- [98] National Institute of Standards & Technology, *National Institute of Standards & Technology, Certificate of Analysis, Standard Reference Material 1976b*, 1976, heruntergeladen am 23.09.2016.
<https://www-s.nist.gov/m-srmors/certificates/1976b.pdf>
- [99] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken & C. Genzel, *Moderne Röntgenbeugung - Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*, Studium, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 2. Aufl., 2009, ISBN 978-3-8351-0166-1.